

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 233, Heft 4

27. August 1937

## Über Metallcarbonyle. XXVI.<sup>1)</sup>

### Einwirkung organischer Schwefelverbindungen auf die Carbonyle von Eisen und Kobalt

Von W. HIEBER und P. SPACU

Die Entstehung von Metallcarbonylen bei Kohlenoxydreaktionen von Metallsalzen ist in letzter Zeit immer häufiger beobachtet worden<sup>2)</sup>. Besonders sinnfällig tritt das Bestreben zur Carbonylbildung bei Nickelsalzen in Erscheinung, da das Nickelcarbonyl verhältnismäßig indifferent und sehr leicht flüchtig ist. So erklärt es sich auch, daß hier ein derartiger Reaktionsverlauf erstmals entdeckt wurde: nach W. MANCHOT und H. GALL<sup>3)</sup> entsteht Nickelcarbonyl bereits durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Nickelmercaptid oder sogar Nickelsulfid in alkalischem Medium. Später wurde beobachtet, daß Nickelsalze organischer Thiosäuren mit CO gewöhnlich leicht  $\text{Ni(CO)}_4$  geben<sup>4)</sup>. Die Metall-Schwefelbindung erweist sich überhaupt fast immer als vorzüglich geeignet für die Reaktion mit Kohlenoxyd.

Auch bei anderen schwefelhaltigen normalen und komplexen Salzen von Metallen der Eisengruppe läßt sich die Anlagerung von Kohlenoxyd — als erste Stufe zur Bildung reiner Carbonyle — feststellen, wie vor kurzem gezeigt wurde<sup>5)</sup>. Bei der weiteren Behandlung solcher Ansätze ist nur sinngemäß der besonderen Natur des betreffenden Carbonyls Rechnung zu tragen. Die CO-Reaktion schwefelhaltiger Kobaltsalze, wie von Kobaltxanthogenat, führt so zum Kobaltcarbonylwasserstoff, der aus dem sauren Reaktionsmedium ausgetrieben werden

<sup>1)</sup> 25. Abhandlung, vgl. W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **232** (1937), 29.

<sup>2)</sup> Vgl. die in der zusammenfassenden Abhandlung über Metallcarbonyle zitierte Literatur: W. HIEBER, Z. Elektrochem. **43** (1937), 395.

<sup>3)</sup> W. MANCHOT u. H. GALL, Ber. **62** (1929), 678, 681.

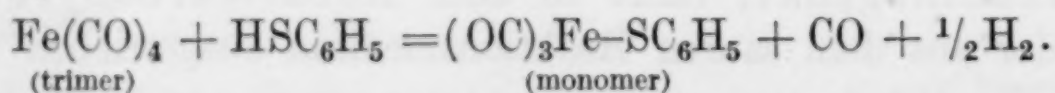
<sup>4)</sup> Noch unveröffentlicht; vgl. H. SCHULTEN, Diss. Technische Hochschule München 1937.

<sup>5)</sup> W. HIEBER, Z. angew. Chemie **49** (1936), 463 u. Anm. 4.

kann und unter Zersetzung leicht normales Kobaltcarbonyl liefert. Ähnliche Verhältnisse stehen auch bei schwefelhaltigen Eisen-salzen u. a. zu erwarten.

In einigen Fällen, wie beim Kobaltxanthogenat, konnte der Reaktionsverlauf dem Verständnis etwas näher gebracht werden<sup>1)</sup>. Gewöhnlich, so besonders auch bei der erwähnten Nickelcarbonylbildung, lassen sich aber nur Vermutungen mit mehr oder weniger großer Sicherheit darüber aussagen, da es nicht gelingt, Zwischenprodukte zu fassen oder auch nur indirekt nachzuweisen. Die Aufklärung des Mechanismus solcher Reaktionen erscheint angesichts der Möglichkeit, hierauf eine rationelle Darstellungsmethode von Metallcarbonylen zu gründen, bedeutungsvoll. Sie wird von uns u. a. dadurch angestrebt, daß man — von der umgekehrten Seite her — auf reine Metallcarbonyle organische Schwefelverbindungen einwirken ließ. Als solche werden im folgenden Äthyl- und Phenylmercaptan (Thiophenol) herangezogen.

Die Tetracarbonyle von Eisen und Kobalt, die auf Grund zahlreicher früherer Beobachtungen<sup>2)</sup> vermöge ihrer polymeren Struktur durch besonders große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind, erweisen sich auch für das Studium dieser Frage als hervorragend geeignet. Sie geben mit Mercaptanen in glatter Reaktion sehr gut kristallisierte Mercapto-Metallcarbonyle. Thiophenol wirkt auf Eisentetracarbonyl bereits in der Kälte unter Kohlenoxydentbindung ein: die zuerst grüne Farbe von gelöstem Tetracarbonyl schlägt dabei in Rot um. Nach Beendigung der Reaktion bei 80° erhält man Tricarbonyl-Eisen(I)-Thiophenolat,  $(\text{OC})_3\text{Fe}-\text{SC}_6\text{H}_5$ , in prächtigen karminroten Nadeln. Daß tatsächlich eine Substanz mit (im elektrochemischen Sinne) einwertigem Eisen vorliegt, wird durch die Messung der bei der Umsetzung entstehenden Gase bewiesen: pro Atom Carbonyl-Eisen wird  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasserstoff neben 1 Mol CO frei, entsprechend der Gleichung



Es findet also bei diesem Vorgang nicht, wie bei den Reaktionen des Tetracarbonyls mit Alkoholen und Aminen, CO-Disproportionierung unter Bildung von Pentacarbonyl neben Tricarbonyl-Derivat statt; das Thiophenol wird auch nicht, wie Alkohole und Amine,

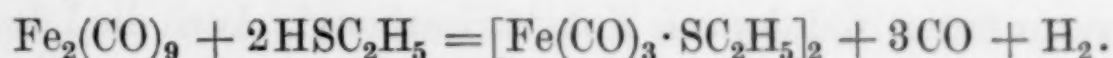
\* <sup>1)</sup> W. HIEBER, Z. angew. Chemie **49** (1936), 463 u. Anm. 4 (S. 353).

<sup>2)</sup> W. HIEBER u. Mitarbeiter, Ber. **63** (1930), 1405; **65** (1932), 1090.



an das Eisen als Neutralteil nur angelagert, sondern es tritt eine echte Valenzbindung zwischen Metall- und Schwefelatom ein.

Die Verbindung läßt sich dem von H. REIHLEN und Mitarbeitern<sup>1)</sup> aufgefundenen Bis-Äthylmercapto-Eisentricarbonyl,  $[(OC)_3Fe-SC_2H_5]_2$ , an die Seite stellen, ist jedoch im Unterschied von diesem monomer, wie Molekulargewichtsbestimmungen in organischen Mitteln, in denen sie sehr gut löslich ist, ergaben. Die dimere Äthylmercaptanverbindung entsteht übrigens auch, wie weitere Versuche zeigten, nach der erwähnten Thiophenolreaktion aus Eisentetracarbonyl und Äthylmercaptan, und zwar quantitativ; die Umsetzung findet nur — wohl entsprechend dem schwächeren Säurecharakter der aliphatischen Verbindung — langsamer statt. Selbstverständlich stellt diese Darstellungsmethode im wesentlichen nur eine Parallele zu der von H. REIHLEN, A. GRUHL und G. v. HESSLING beobachteten Bildungsweise bei der Bestrahlung eines Gemisches von Eisenpentacarbonyl und Mercaptan mit Quecksilberlicht dar; denn hierbei hat das photochemisch primär gebildete  $Fe_2(CO)_9$ , das ähnlich wie das Tetracarbonyl entsprechend seiner mehrkernigen Struktur reaktionsfähiger als monomeres  $Fe(CO)_5$  ist, weiterreagiert:

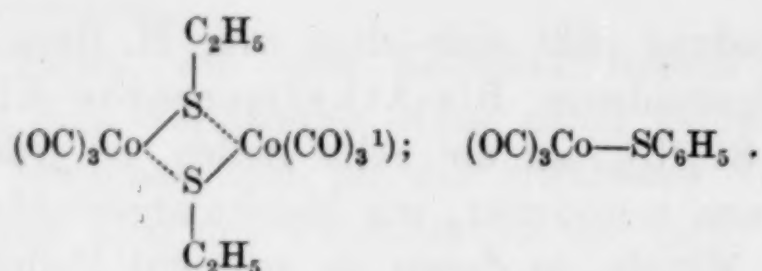


Die Belichtung bringt immerhin den Nachteil mit sich, daß das Mercaptotricarbonyl nach den Angaben der Autoren nicht völlig lichtbeständig ist und weiter zersetzt wird, wie dies ja allgemeiner bei den Kohlenoxydverbindungen, besonders denen des Eisens, vorkommt.

Noch viel lebhafter reagieren Thiophenol und Äthylmercaptan mit dem dimeren Kobalttetracarbonyl. Diese Versuche müssen sogar, um Zersetzungen der primär gebildeten Mercaptoverbindungen zu vermeiden, bei 0° ausgeführt werden, da sonst überwiegend nur Kobalttricarbonyl entsteht. Die Verhältnisse schließen sich im übrigen denen des Eisens an: die Bildung erfolgt unter  $H_2$ -Entwicklung quantitativ im Sinn der erwähnten Gleichung; das

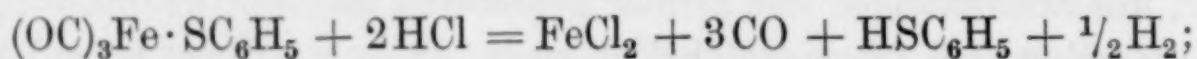
<sup>1)</sup> H. REIHLEN, A. GRUHL u. G. v. HESSLING, Lieb. Ann. **472** (1929), 270. Dieselbe Verbindung wurde von H. REIHLEN u. Mitarbeitern, schon früher, Lieb. Ann. **465** (1928), 95 in geringer Menge bei Einwirkung von CO auf Eisenmercaptid in alkalischem Medium beobachtet, so daß hier schon von beiden Seiten her — ausgehend von reinem Carbonyl, wie von 2-wertigem Metall — die Entstehung derselben CO-Verbindung festgestellt ist.

Tricarbonyl-Kobalt(I)-thiophenolat ist monomer, das analog zusammengesetzte Äthylmercaptid wiederum bemerkenswerterweise dimer:



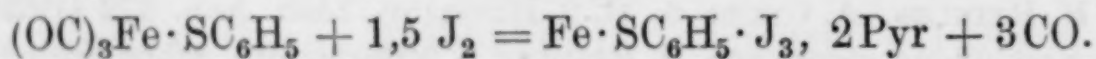
Zum Unterschied von den Eisenverbindungen sind die des Kobalts dunkel braunschwarz gefärbt.

Die Tricarbonyl-Metallmercaptide stehen in ihrem ganzen Verhalten den reinen Metallcarbonylen recht nahe. Sie besitzen typischen Nichtelektrolytcharakter: sie sind vorzüglich löslich in sämtlichen organischen Mitteln, ganz unlöslich in wäßrigen Medien. Selbst in Aceton oder anderen Mitteln, in denen salzartige Stoffe schon merklich dissoziieren, kann keine nennenswerte Leitfähigkeit festgestellt werden. Die Metall-Schwefelbindung ist somit unpolarer Natur; außerdem ist sie durch große Festigkeit ausgezeichnet, wie die erhebliche Stabilität der luftbeständigen Verbindungen beweist. Diejenigen des Eisens schmelzen sogar ohne Zersetzung; die Kobaltcarbonylmercaptide zerfallen bei höherer Temperatur unter Bildung von Kobalttricarbonyl. Auch die Lösungen in organischen Mitteln zeigen bei den Kobaltverbindungen bei Luftzutritt etwas geringere Beständigkeit als die des Eisens, indem sie unter teilweiser CO-Abgabe langsam einfaches Mercaptid und reines Tri- und Tetracarbonyl geben (neben anderen Zersetzungsprodukten). Sehr groß ist auch die Beständigkeit der Substanzen gegen Alkalien und Mineralsäuren. Das Tricarbonyl-Eisen(I)-thiophenolat wird erst von trockenem Chlorwasserstoffgas bei über 100° langsam unter CO-Abspaltung zersetzt:



der Wasserstoff hydriert hierbei das Thiophenol nachweislich unter Bildung von  $\text{H}_2\text{S}$ .

Schließlich wurde noch festgestellt, daß die Einwirkung von Jod in Gegenwart von Pyridin zu völliger CO-Entbindung führt:



<sup>1)</sup> Natürlich bieten sich für die Erklärung der dimeren Struktur auch noch andere Möglichkeiten, ähnlich wie bei den polymeren Carbonylen, vgl. hierzu Anm. 2, S. 354; sehr wesentlich ist dies unseres Erachtens nicht, möglicherweise handelt es sich hier auch nur um Assoziation.



Die Verbindung ist vielleicht als ein Perjodid mit nur 2-wertigem Eisen anzusprechen:  $\text{Fe}(\text{J}, \text{J}_2)(\text{SC}_6\text{H}_5) \text{Pyr}_2$ ; eine Entscheidung hierüber ist nicht möglich. Die anderen Halogene zersetzen natürlich vollkommen.

Die große Beständigkeit der Mercapto-Metallcarbonyle mit formal einwertigem Metall erklärt sich wie bei vielen anderen Derivaten der Metallcarbonyle, auch sogenannten „reinen Koordinationsverbindungen“, z. B. aminsubstituierten Metallcarbonylen<sup>1)</sup>, leicht durch die gleichzeitige Anwesenheit der durch koordinative Covalenz gebundenen CO-Moleküle. In gleicher Weise ist auch die große Bildungstendenz der Mercapto-Metallcarbonyle aus der Neigung des Metalls, die Bindung mit Schwefel einzugehen, zu verstehen, im Gegensatz etwa zu gewöhnlichen Säuren, die mit Carbonylen nicht oder nur träge unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung reagieren.

In rein formaler Hinsicht lassen sich die Tricarbonyl-Metallmercaptide auch den Di-Stickoxyd-Metallmercaptiden von K. A. HOFMANN<sup>2)</sup> und W. MANCHOT<sup>3)</sup> und Mitarbeitern an die Seite stellen:  $(\text{ON})_2\text{Me}-\text{SR}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ ). Bemerkenswerterweise ist hier wiederum das Äthylderivat dimer, vom Phenylmercaptid konnte das Molekulargewicht wegen seiner zu geringen Löslichkeit in geeigneten Mitteln nicht bestimmt werden. Gegenüber manchen zu weit gehenden Vergleichen zwischen Metallsalz-Stickoxyd- und Kohlenoxydverbindungen ähnlichen Bautyps muß jedoch hervorgehoben werden, daß die Bindung des  $:\text{N}::\text{O}::$  nicht ohne weiteres derjenigen des  $:\text{C}:::\text{O}:$  entspricht, wenn auch nach der Zahl der verfügbaren Elektronen (am N oder C) zu schließen, 3 CO-Moleküle tatsächlich 2 Molekülen NO äquivalent sind<sup>4)</sup>. Auch unterscheidet sich die Metall-Stickstoffbindung naturgemäß schon in stofflicher Hinsicht von der Metall-Kohlenstoffbindung in den entsprechenden Carbonylen. So sind die Dinitroso-Metall(I)-mercaptide viel unbeständiger als die Tricarbonylmercaptide, und dementsprechend gelingt es auch nicht, die letzteren durch Stickoxydreaktion in die Nitroverbindungen überzuführen.

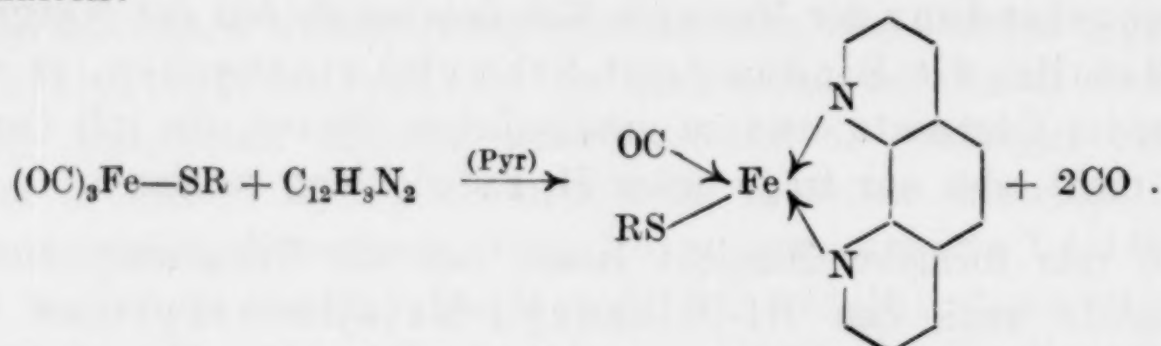
<sup>1)</sup> W. HIEBER u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 145; **221** (1935), 337, 352; Ber. **65** (1932), 1090 u. a.

<sup>2)</sup> K. A. HOFMANN u. O. F. WIEDE, Z. anorg. Chem. **9** (1895), 295, 300.

<sup>3)</sup> W. MANCHOT u. F. DAVIDSON, Ber. **62** (1929), 681, u. a.

<sup>4)</sup> W. HIEBER u. J. ST. ANDERSON, Z. anorg. u. allg. Chem. **208** (1932), 238; **211** (1933), 132.

Um weiterhin die Anschauungen über die Struktur der in Rede stehenden Verbindungsklasse zu erhärten, wurden noch einige Substitutionsreaktionen an den Mercapto-Metallcarbonylen mit Aminen durchgeführt, die mit denen der Nitrosocarbonyle  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  und  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$  vergleichbar sind<sup>1)</sup>. Wie dort ist es nämlich möglich, das durch „koordinative Covalenz“ gebundene Kohlenoxyd gegen andere Neutralteile zu ersetzen. So geben die Eisenmercaptocarbonyle in benzolischer Lösung, mitunter nach vorherigem Zusatz von Pyridin, mit o-Phenanthrolin gut kristallisierte Substanzen, die nur noch 1 Mol CO/Metallatom enthalten:



Wie bei den Nitrosocarbonylen macht sich auch hier ein „spezifischer Faktor“ des Metallatoms geltend: bei den entsprechenden Reaktionen des Kobalt-Äthylmercaptocarbonyls wird nämlich nur 1 Mol CO durch o-Phenanthrolin substituiert unter Bildung der Di-Carbonylverbindung  $(\text{OC})_2\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_8) \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$ , d. h. die Gruppen  $(\text{OC})\text{Fe} \cdot \text{SR}$  und  $(\text{OC})_2\text{Co} \cdot \text{SR}$  entwickeln je 2 weitere koordinative Bindungen gegen die N-Atome von 1 Mol o-Phenanthrolin, obwohl sie strukturell verschieden sind<sup>2)</sup>. Somit kennt man nunmehr bei den Mercapto-Metallcarbonylen die Verbindungen mit 1, 2 und 3 Mol CO pro Metallatom.

Diese Versuche, wie das gesamte Verhalten der Mercapto-Metallcarbonyle zeigen wohl überzeugend, daß es sich auch hier um sogenannte „Durchdringungskomplexe“ handelt. Symmetrische Elektronensysteme liegen jedoch, was von Interesse ist, zumindest bei den monomeren Verbindungen nicht vor; gerade bei den besonders stabilen Eisenverbindungen vom Typ  $(\text{OC})_3\text{Fe}^{\oplus} \text{SR}^{\ominus}$ <sup>3)</sup> sind es 15 Elektronen, die sich insgesamt am Aufbau der Verbindung

<sup>1)</sup> l. c., S. 132.

<sup>2)</sup> Ähnlich wie bei den Nitrosocarbonylen besteht auch hier die Möglichkeit, noch weitere derartige Derivate, z. B. durch Reaktionen mit Pyridin allein, zu erhalten.

<sup>3)</sup> Von den 8 Elektronen des Eisenatoms gehört eines ( $\oplus$ ) zugleich zum Oktett des Schwefels (echte Covalenz); vgl. l. c. (Anm. 3, S. 240).



beteiligen und zu einem System verschmelzen können, bei den monomeren Kobaltverbindungen handelt es sich dementsprechend um 16<sup>er</sup> Systeme. — Es liegt wohl nahe, bereits auf Grund der Bildungstendenz und Eigenschaften der sehr stabilen Mercapto-Metallcarbonyle diese auch als die wesentlichen Zwischenprodukte bei der Darstellung von Metallcarbonylen durch Kohlenoxydreaktion von Metallsalzen organischer Schwefelverbindungen anzusprechen<sup>1)</sup>. Indessen muß vor einem endgültigen Urteil hierüber das Versuchsmaterial in verschiedener Hinsicht noch wesentlich erweitert werden.

### Versuche

Die Reaktionen der Metallcarbonyle mit Mercaptanen werden im allgemeinen in einem birnförmigen Reaktionsgefäß von 50—100 cm<sup>3</sup> Inhalt, das senkrecht mit einem gut wirkenden Rückflußkühler, seitlich je mit Schliffilter und Gaseinleitungsrohr (Vakuummähne!) versehen ist, durchgeführt. Die Tetracarbonyle werden nach den früher<sup>2)</sup> beschriebenen Methoden dargestellt bzw. gereinigt. Da sie sauerstoffempfindlich sind, wird zu Beginn der Reaktion in völlig sauerstofffreiem Stickstoff gearbeitet. Die Reaktionsprodukte werden durch das Schliffilter abgesaugt; Umkristallisieren usw. geschieht zweckmäßig in ähnlichen Apparaturen nach den schon mehrfach beschriebenen Methoden.

#### Phenylmercapto-Eisentricarbonyl

Auf 4,2 g Eisentetracarbonyl läßt man 5,2 cm<sup>3</sup> Thiophenol (molekulares Verhältnis 1 : 2,0) einwirken. Die Reaktion setzt alsbald unter Gasentwicklung ein, die anfangs grüne Farbe der Lösung wird intensiv orangerot, während das Carbonyl vollständig in Lösung geht. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbad. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen gelbroten Kristalle werden zur Reinigung aus Ligroin (Siedepunkt 80°) umkristallisiert und getrocknet. Schmelzpunkt 140°, ohne Zersetzung.

Prächtige, oft mehrere Millimeter lange, leuchtend karminrote Nadelchen, die in sämtlichen organischen Mitteln gut löslich und an der Luft durchaus beständig sind. Selbst mit Stickoxyd tritt in festem Zustand wie in Benzollösung keine Reaktion ein. Die Ver-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Diss. H. SCHULTEN, Technische Hochschule München 1937.

<sup>2)</sup> W. HIEBER u. Mitarbeiter, Ber. **63** (1930), 1413; **65** (1932), 1095; Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 171.

bindung wird von Alkalilaugen und verdünnten Mineralsäuren nicht angegriffen; sogar kochende konzentrierte Schwefelsäure oder alkalische Perhydrollösung wirkten nicht ein. Zur Analyse muß im Einschmelzrohr mit konzentrierter Salpetersäure bei 200° aufgeschlossen werden.

0,3117 g Subst.: 0,1001 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,2953 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0,01551 g Subst. (Halbmikroverbrennung): 0,02534 g  $\text{CO}_2$ .

$\text{Fe}(\text{CO})_3 \cdot \text{SC}_6\text{H}_5$	Ber.	Fe 22,43	S 12,88	C 43,38
	Gef.	„ 22,46	„ 13,01	„ 43,61.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,1280 g, 0,0474 g Subst. in 20,0 g Benzol ( $K = 5,13$ ):  $\Delta = 0,132^\circ$ ,  $0,048^\circ$ .

$\text{Fe}(\text{CO})_3 \cdot \text{SC}_6\text{H}_5$  Ber. Mol.-Gew. 248,94 Gef. 248,6, 249,1.

Zur Leitfähigkeitsmessung wurden 0,0316 g Subst. in 24,25 cm<sup>3</sup> reinstem Aceton gelöst, der spezifische Widerstand ergab sich bei 20° zu  $127,6 \cdot 10^{-8}$  Ohm, entspr. 190760 cm<sup>3</sup>/Mol:  $\mu = 0,25$ .

Schließlich wurde die bei der Umsetzung entstehende Kohlenoxyd- und Wasserstoffmenge bestimmt. Nach der Reaktion muß das Gemisch stark gekühlt werden, die Gase werden alsdann abgepumpt.

0,1704 g Subst. + 0,25 cm<sup>3</sup> Thiophenol: 22,6 cm<sup>3</sup> CO, 11,2 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (red.). 1 Mol ber. 22,74 cm<sup>3</sup>.

Einwirkung von Chlorwasserstoff. In Anbetracht der überaus großen Beständigkeit der Substanz sogar gegen konzentrierte Mineralsäuren wurde noch die Einwirkung von HCl-Gas untersucht. Die Substanz befand sich hierbei in einem Schiffchen in einem schwerschmelzbaren Glasrohr; unter Zwischenschaltung einer auf -40° gekühlten Falle wird mit einem mit Kalilauge beschickten Azotometer verbunden und die ganze Apparatur zuvor mit Chlorwasserstoffgas, das zuletzt über  $\text{P}_2\text{O}_5$  scharf getrocknet wurde, ausgespült. Erst bei etwa 100° tritt unter deutlicher Thiophenolabscheidung und gleichzeitig einsetzender Gasentwicklung die Reaktion ein, die bei 120—140° rascher verläuft und zu Ende geführt wird. Während des Versuches wird die Substanz in zuletzt reinstes farblofes  $\text{FeCl}_2$  umgewandelt. Das Thiophenol wird gleichfalls zersetzt und gibt u. a. H<sub>2</sub>S, der in der Lauge absorbiert oder z. B. durch die Bildung von Quecksilbersulfid an der Oberfläche des als Sperrflüssigkeit im Azotometer dienenden Quecksilbers beobachtet wird.

Somit wird bei dieser Reaktion nur CO frei:

0,1244 g Subst.: 33,10 cm<sup>3</sup> CO (red.). Ber. für 3 Mol 33,6 cm<sup>3</sup>.



Einwirkung von pyridinischer Jodlösung. Eine genügende Menge von Phenylmercapto-Eisentricarbonyl versetzt man in seiner Benzollösung mit der 3—4fach atomaren, in wenig Pyridin gelösten Menge Jod. Die sofort einsetzende CO-Entwicklung ist nach einigen Stunden beendet. Das nicht umgesetzte Jod wird mit dem Benzol durch Abpumpen entfernt. Es kristallisiert zuletzt die Substanz in fast schwarzen Nadeln von starkem metallischen Oberflächenglanz aus.

0,1121 g Subst.: 0,01267 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0,01681 g Subst.: 0,01660 g  $\text{CO}_2$ ,  
0,00331 g  $\text{H}_2\text{O}$ ; 0,01076 g Subst.: 0,411  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  (17° 726 mm).

$\text{Fe}(\text{J}_3)\text{SC}_6\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$	Ber.	Fe 7,93	C 27,27	H 2,15	N 3,98
	Gef.	„ 7,91	„ 26,93	„ 2,20	„ 4,20.

#### Äthylmercapto-Eisentricarbonyl

Die Verbindung entsteht wie die vorhergehende leicht aus reinem Eisentetracarbonyl (4,2 g) und Äthylmercaptan (z. B. 3  $\text{cm}^3$ ; mol. Verhältnis 1 : 2,5). Die Reaktion erfolgt unter lebhafter Entwicklung von CO und  $\text{H}_2$ , gleichzeitig schlägt die anfangs grüne Farbe der Reaktionslösung in Rot um. Zur Beendigung der Umsetzung muß jedoch noch einige Stunden unter Verwendung eines sehr gut wirkenden Rückflußkühlers gekocht werden (Siedepunkt 37°!). Die Substanz wird nach dem Erkalten wie üblich abgesaugt und durch Umkristallisieren gereinigt. Analyse, Eigenschaften und Molekulargewicht wurden schon früher von H. REIHLEN und Mitarbeitern beschrieben.

Zur Leitfähigkeitsmessung wurden 0,0361 g Subst. in 24,85  $\text{cm}^3$  reinstem Aceton gelöst; der spezifische Widerstand ergab sich bei 20° zu  $175,6 \cdot 10^{-8}$  Ohm, entspr. 276725  $\text{cm}^3/\text{Mol}$ :  $\mu = 0,49$ .

#### Phenylmercapto-Kobalttricarbonyl

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt wie bei den vorhergehenden Versuchen unter Verwendung von 1 g reinem, grobkristallinem Kobalttetracarbonyl und 2  $\text{cm}^3$  Thiophenol (mol. Verhältnis 1 : 3,8); es muß jedoch bei 0° gearbeitet werden. Die Reaktion setzt sofort unter lebhafter Gasentwicklung ein, die Lösung wird hierbei tiefbraunrot. Sie ist nach 25—30 Stunden beendet; die alsdann ausgeschiedene Substanz wird, wie üblich, abgesaugt und durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt. Kleine dunkelbraunschwarze Kristalle, die in sämtlichen organischen Mitteln leicht löslich

sind. Die Verbindung ist in festem Zustand an der Luft durchaus beständig, aus Lösungen scheidet sich jedoch unter langsamer CO-Abspaltung einfaches Kobalt-Phenylmercaptid neben Kobaltcarbonyl und anderen Produkten aus. Auch die sonstigen Eigenschaften gleichen denjenigen der entsprechenden Eisenverbindung; mit konzentrierten Mineralsäuren erfolgt indessen Zersetzung.

Zur Kobaltbestimmung wird nach vorsichtigem Verglühen mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im bedeckten Platintiegelchen abgeraucht.

0,01700 g Subst.: 0,01046 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0,01290 g, 0,01700 g Subst.: 0,02025, 0,02662 g  $\text{CO}_2$ ; 0,00242 g, 0,00304 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Co}(\text{CO})_3 \cdot \text{SC}_6\text{H}_5$	Ber.	Co 23,38	C 42,85	H 2,00
	Gef.	„ 23,40	„ 42,81, 42,71	„ 2,00, 2,09.

Die Molekulargewichtsbestimmung muß wegen der größeren Empfindlichkeit der Lösungen unter Luftabschluß durchgeführt werden. Zur Verwendung kam ein mit elektromagnetischer Rührung versehenes Kryoskop, das mit trockenem Stickstoff durchgespült wird.

0,0246 g Subst. in 20,0 g Benzol:  $\Delta = 0,025^\circ$ .

$\text{Co}(\text{CO})_3 \cdot \text{SC}_6\text{H}_5$	Ber.	Mol.-Gew. 252,04	Gef. 252,2.
--	------	------------------	-------------

Leitfähigkeitsmessung: 0,0315 g Subst. in 25,0  $\text{cm}^3$  Aceton:  $130 \cdot 10^{-8}$  Ohm, entspr.  $200000 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ :  $\mu = 0,26$  ( $20^\circ$ ).

Quantitative Bestimmung der während der Reaktion entstehenden Gase (wie oben): 0,1146 g Subst. lieferten  $14,95 \text{ cm}^3$  CO und  $7,4 \text{ cm}^3$   $\text{H}_2$  (red.). 1 Mol ber.  $15,02 \text{ cm}^3$ .

#### Äthylmercapto-Kobalttricarbonyl

Die Substanz entsteht ebenfalls aus den Komponenten, 1 g reines Kobaltcarbonyl und etwa  $3 \text{ cm}^3$  Äthylmercaptan, bei  $0^\circ$ . Der nach 24 Stunden aus der rotbraunen Lösung entstandene feinkristalline Niederschlag wird abgesaugt, kurz gewaschen und im Vakuum getrocknet. In ihren Eigenschaften gleicht die Verbindung vollkommen der voranstehenden.

0,02034 g Subst.: 0,01540 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0,01971 g Subst.: 0,02118 g  $\text{CO}_2$  und 0,00458 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Co}(\text{CO})_3 \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$	Ber.	Co 28,89	C 29,40	H 2,47
	Gef.	„ 28,87	„ 29,31	„ 2,60.

Molekulargewichtsbestimmung, unter Luftausschluß durchgeführt: 0,0649 g Subst. in 20,0 g Benzol:  $\Delta = 0,041^\circ$ .

$[\text{Co}(\text{CO})_3 \cdot \text{SC}_2\text{H}_5]_2$	Ber.	Mol.-Gew. 408,08	Gef. 406,3.
--	------	------------------	-------------

Leitfähigkeitsmessung: 0,0376 g Subst. in  $24,75 \text{ cm}^3$  Aceton:  $87,6 \cdot 10^{-8}$  Ohm, entspr.  $268660 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ :  $\mu = 0,24$  ( $20^\circ$ ).



## Substitutionsreaktionen mit o-Phenanthrolin

1,0 g Eisentricarbonyl-Phenylmercaptid werden in 2 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und hierzu 1 cm<sup>3</sup> Pyridin hinzugefügt. Es tritt sofort sichtbare CO-Entwicklung ein. Nach Beendigung der Gasentwicklung versetzt man mit einer Lösung von 2 g o-Phenanthrolin in 2 cm<sup>3</sup> Methanol. Der entstehende kristalline Niederschlag wird abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Mikroskopisch feine, rote, an der Luft recht beständige Kristalle.

Die Wirkung des Pyridins bei diesem Versuch erinnert an zahlreiche frühere Beobachtungen, nach denen diese Base sich als besonders vorteilhaft für die CO-Substitution erweist<sup>1)</sup>.

0,01218 g Subst.: 0,00264 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2)</sup>, 0,02725 g CO<sub>2</sub>. — 0,00509 g Subst.: 0,369 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 705 mm).

Fe(CO)C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ·SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Ber.	Fe 14,97	C 61,13	N 7,51
	Gef.	„ 15,16	„ 61,02	„ 7,68.

Die entsprechende Äthylverbindung entsteht ebenso, jedoch wird zweckmäßig ohne Pyridin gearbeitet und z. B. zu 0,5 g Äthylmercaptid in benzolischer Lösung unmittelbar eine Lösung von 1 g o-Phenanthrolin in 2 cm<sup>3</sup> Methanol hinzugefügt. Unter CO-Entwicklung entsteht ein roter, feinkristalliner Niederschlag. Die gleichfalls recht beständige Substanz gibt z. B. mit pyridinischer Jodlösung leicht ihr CO ab, das wie üblich nachgewiesen wird.

Natürlich begünstigt auch in diesem Fall Pyridin die CO-Substitution bei Einwirkung auf die ursprüngliche Tricarbonylverbindung, aber es entstehen dabei kompliziertere, auch pyridinhaltige Produkte.

0,01651 g Subst.: 0,00403 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,03340 g CO<sub>2</sub>. — 0,00528 g Subst.: 0,41 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 721 mm).

Fe(CO)C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ·SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Ber.	Fe 17,19	C 55,39	N 8,62
	Gef.	„ 17,08	„ 55,21	„ 8,59.

Die Phenanthrolinreaktion der Kobalt-Äthylmercaptoverbindung wird ebenfalls in Methanollösung unter Zusatz von 1 Tropfen Pyridin ausgeführt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird aus Methanol umkristallisiert. Braunrote Kristalle mit metallischem Reflex.

<sup>1)</sup> W. HIEBER u. Mitarbeiter, z. B. Ber. **61** (1928), 2421; **63** (1930), 973; **65** (1932), 1082.

<sup>2)</sup> Verbrennung im Platinschiffchen, in welchem das Oxyd hinterbleibt.

0,01063 g Subst.: 0,00452 g  $\text{CoSO}_4$ ; 0,01224 g Subst.: 0,02415 g  $\text{CO}_2$   
 0,00410 g  $\text{H}_2\text{O}$ ; 0,00671 g Subst.: 0,500  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  (27°, 716 mm).

$\text{Co}(\text{CO})_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$	Ber.	Co 16,55	C 53,93	H 3,68	N 7,87
	Gef.	„ 16,17	„ 53,81	„ 3,74	„ 7,96

Der eine von uns (Dr. P. SPACU) möchte seinen Dank zum Ausdruck bringen für die Gewährung eines Reisestipendiums der Universität Klausenburg (Rumänien), das ihm die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht hat. Ferner danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bund der Freunde der Technischen Hochschule München für ihre Unterstützung.

**München**, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juni 1937.



## **Untersuchungen über die Porenweite und das innere Volumen amorpher und kristalliner Stoffe**

VON G. GRAUE UND N. RIEHL

Mit 2 Abbildungen im Text

Die Untersuchung der Oberflächenstruktur kristalliner und amorpher Körper gewinnt mehr und mehr an Bedeutung, da die Oberfläche der bevorzugte Ort ist, an dem einsetzende Reaktionen sich entwickeln und gesteuert werden. Die Kenntnis des Aufbaues der Oberfläche ist deswegen von besonderer Wichtigkeit für die Erforschung katalytischer Vorgänge. Die Untersuchung stößt jedoch auf große Schwierigkeiten. Wohl ist es in letzter Zeit möglich geworden, die Oberflächen kristalliner Körper durch elektronenoptische Methoden zu untersuchen, doch ist es bisher nicht möglich, an hochdispersen Stoffen, die eine große innere Oberfläche haben, auf diesem Wege zum Ziele zu kommen.

Gerade diese spielen aber bekanntlich bei der Katalyse eine hervorragende Rolle und zwar hängt ihre Wirkungsweise weitgehend von der Art der Vorbehandlung ab und von der Anwesenheit bestimmter Zusätze. Leider ist bisher nicht geklärt, worauf eigentlich eine auf diese oder jene Weise erzielte Änderung der Oberflächenkräfte beruht. Es ist aber wohl sicher, daß die Art der inneren Aufteilung, also die Zahl und die Größe der Poren, den Gang eines katalytischen Prozesses wesentlich beeinflussen kann.

Die Zerklüftung einer Oberfläche kann einmal darauf beruhen, daß diese von großen, makroskopischen Poren durchsetzt ist. Die innere Aufteilung kann aber auch durch extrem feine Poren bis zu atomaren Dimensionen erfolgen. Welcher von diesen Extremfällen überwiegt, läßt sich nicht ohne weiteres sagen, doch wird das Verhalten eines Stoffes bzw. Katalysators sicher dadurch weitgehend beeinflußt werden.

Eins der wenigen Verfahren, in diesem Falle gewisse Einblicke zu erhalten, ist die von O. HAHN angegebene Emaniermethode<sup>1)</sup>. Sie

<sup>1)</sup> O. HAHN, Naturwiss. 17 (1929), 295; O. HAHN u. G. GRAUE, Kolloidchem. Beih. 32 (1931), 403; O. HAHN u. W. SENFTNER, Z. phys. Chem. A 170 (1934), 191; K. E. ZIMENS, Naturwiss. 25 (1937), 429.

beruht auf der Anwendung der Emanation, eines der radioaktiven Edelgase, das sich in extrem kleinen Mengen ohne Schwierigkeiten messen läßt. Außerdem sind ihre Atome so klein, daß sie auch enge Poren durchdringen können.

Die Emaniermethode besteht darin, daß in der zu untersuchenden Substanz ein radioaktives Element (Radiothor, Thor X oder Radium) eingebaut wird, welches bei seinem Zerfall gasförmige Emanation erzeugt. Von dieser im Innern des Körpers erzeugten Emanation zerfällt ein Teil innerhalb des Körpers, während der Rest des radioaktiven Gases durch Diffusion nach außen gelangt. Den Prozentsatz der Emanation, der aus dem Körper zu entweichen vermag, bezeichnet man als Emaniervermögen des betreffenden Präparates. Je größer die Ausbildung der inneren Oberfläche und je zahlreicher seine Poren, um so größer ist das Emaniervermögen.

Der Anwendungsbereich dieser Emaniermethode ist allerdings insofern beschränkt, als man genötigt ist, die radioaktive Substanz<sup>1)</sup>, die die Emanation erzeugt, in den zu untersuchenden Körper einzubauen. Hinzu kommt noch, daß die radioaktive Substanz innerhalb des zu untersuchenden Stoffes unbedingt gleichmäßig verteilt sein muß, da sonst das Emaniervermögen nicht den wahren Anteil der Atome ergibt, die an der inneren und äußeren Oberfläche liegen, so daß bei unregelmäßiger Verteilung ein falsches Bild über die Größe bzw. die Zugänglichkeit der Oberfläche entsteht.

Um die Untersuchung der Porenstruktur fester Stoffe ohne derartig einschränkende Voraussetzungen möglich zu machen, haben wir es daher unternommen, ein neues Verfahren auszuarbeiten, welches gewissermaßen eine Umkehrung der HAHN'schen Emaniermethode bedeutet. Der Weg, den wir beschritten, besteht darin, daß wir in das massive Gerüst des zu untersuchenden Körpers nicht von vornherein die radioaktive Substanz einbauen, sondern daß wir das Edelgas Emanation von außen hineinwandern lassen und dann feststellen, welche Menge der Emanation einzudringen vermag. Bei diesem Verfahren ist man vollkommen unabhängig davon, ob ein Radium- oder Thoriumisotop in das Gerüst des Präparates eingebaut werden kann. Man braucht sogar bei der Her-

<sup>1)</sup> Als radioaktive Substanzen kommen hierfür lediglich die Isotope des Radiums (Radium und Thor X) und die des Thoriums (Radiothor) in Frage. Der Einbau dieser Elemente ist aber nur bei einer ganz beschränkten Anzahl von Stoffen möglich.



stellung des Präparates überhaupt keine chemischen Maßnahmen zu treffen, die seine künftige radioaktive Untersuchung ermöglichen sollen, sondern man kann jedes gerade in Frage kommende Präparat der Untersuchung unterziehen, ohne irgend etwas an seinen Eigenschaften zu ändern. Es ist also auch möglich, technisch wichtige Katalysatoren auf diese Weise zu untersuchen, um festzustellen, wie weit ihre Eigenschaften von dem Maß und der Art der Oberflächenzerklüftungen abhängen.

#### **Bestimmung des Volumens makroskopischer und atomarer Poren**

Wir haben unsere Untersuchungen an einem amorphen Körper angefangen, nämlich an gefällttem Zinksulfid, und zwar haben wir uns hierbei von folgender Fragestellung leiten lassen: Es ist bekannt, daß das spezifische Volumen (nach den normalen pyknometrischen Methoden bestimmt) bei gefällttem Zinksulfid größer ist als bei kristallisiertem, d. h. also, daß das gefällte Zinksulfid sperriger gebaut ist als das kristalline. Wie hat man sich nun diese Sperrigkeit des gefällten Zinksulfides vorzustellen? Liegen die Dinge etwa so, daß die Zn- und S-Atome an und für sich ebenso dicht beieinander liegen, wie beim kristallisierten ZnS, nur mit dem Unterschied, daß das gefällte von zahlreichen Rissen oder Hohlräumen durchzogen ist? Oder liegen die Verhältnisse so, daß nicht verhältnismäßig große Risse und Hohlräume das größere spezifische Volumen ergeben, sondern daß der Körper von Poren atomarer Abmessungen durchsetzt ist, welche die Atomanordnung regellos unterbrechen? Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten können wir erhalten, wenn es gelingt, den wirklichen Raumbedarf, d. h. das wahre spezifische Volumen des Zinksulfides festzustellen.

Das übliche Verfahren zur Bestimmung des spezifischen Volumens fester Substanzen ist die Pyknometermethode, bei welcher der von der Substanz nicht besetzte Raum durch Flüssigkeit ausgefüllt wird. Es liegt auf der Hand, daß wirklich genaue Werte nur erhalten werden können, wenn die Flüssigkeit in jede, also auch in die feinsten Poren der Substanz eindringt. Diese Voraussetzung ist beim Vorliegen sehr feiner Poren oder Risse und in Fällen großer innerer Oberflächen nicht erfüllt.

Die theoretisch einwandfreieste Methode ist bisher die Wägung in Luft und im Vakuum. Sie ist aber experimentell überaus schwierig, da sie hinausläuft auf die Bestimmung extrem kleiner Gewichts-differenzen. Deswegen hat sie bisher gerade für die uns interessierenden

Fälle, das Vorliegen von Poren und Rissen, keine Anwendung gefunden, da es praktisch fast unmöglich ist, die überaus kleinen Effekte, um die es sich dabei volumenmäßig handelt, durch Wägung der in die Poren eingedrungenen Luft zu bestimmen. Das wird aber möglich, wenn wir der Luft Emanation zusetzen, die Luft also sozusagen mit einem radioaktiven Indikator färben, der sich leicht und bis zu extrem kleinen Mengen sehr genau messen läßt. Wir sind damit in der Lage, auch das Volumen relativ feiner Poren zu bestimmen, in welche die groben molekularen Flüssigkeiten nicht mehr eindringen können, wohl aber Luft.

Über das hinaus wird aber die Emanationsmethode noch mehr leisten. Die Emanation wird nämlich auch durch Poren und Risse eindringen, die für die Moleküle der Luft zu eng sind, und wird sich dann ihrem Partialdruck entsprechend in den Luftbläschen und Hohlräumen im Inneren der festen Substanz genau so verteilen, wie außerhalb. Wir können also erwarten, daß die Emanation uns jeden nicht von fester Substanz ausgefüllten Raum angibt. Allerdings ist vorauszusehen, daß gerade der letzte Schritt, das Eindringen durch die feinsten Poren bzw. die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Emanation innerhalb und außerhalb der Poren, zeitabhängig sein wird.

Zur Erklärung des Ganges der Untersuchung denken wir uns das gefällte ZnS in einem bestimmten Raum bekannter Ausdehnung, etwa in einem Pyknometer, untergebracht. Nunmehr beladen wir dieses Pyknometer mit der gasförmigen Emanation. Bestimmen wir die Emanation in der Luft, so können wir feststellen, wieviel freien Raum das ZnS innerhalb des Pyknometers für die mit Emanation gefärbte Luft übriggelassen hat. Wir können also auf diese Weise den wahren Raumbedarf des ZnS, d. h. sein wahres spezifisches Volumen, messen. Die Methode ist somit ähnlich einer gewöhnlichen Bestimmung des spezifischen Gewichtes nach der Pyknometermethode. Der Unterschied ist nur der, daß man bisher eine Flüssigkeit oder allenfalls Luft<sup>1)</sup> benutzte, um den noch verbleibenden freien Raum zu bestimmen. In beiden Fällen liegen Substanzen mit recht großen Molekülen vor, die zudem noch schwer genau ihrer Menge nach zu bestimmen sind. Wir bedienen uns aber eines Gases mit geringem Moleküldurchmesser — nämlich der Emanation.

<sup>1)</sup> Diese ist nur in den wenigen Fällen einwandfrei anwendbar, in denen der zu untersuchende poröse Körper ein zusammenhängendes oder zum mindestens grobstückiges Gebilde darstellt.



Die Emanation wird also im Gegensatz zur Flüssigkeit auch in diejenigen Poren einzudringen vermögen, deren Größe schon in atomaren Dimensionen liegt. In die größeren Poren, die man schon als makroskopisch bezeichnen kann, wird sie erst recht eindringen. Bestimmen wir also das spezifische Volumen einer Substanz, die gar keine Poren oder aber nur grobe Poren enthält, in üblicher Weise mit einer Flüssigkeit und außerdem mit Emanation, so werden wir in beiden Fällen das gleiche Ergebnis erhalten. Dagegen müssen sich in dem Augenblick Unterschiede ergeben, wo die Poren so klein werden, daß es der Flüssigkeit nicht mehr möglich ist, in sie einzudringen.

Zunächst bestimmten wir das spezifische Volumen des kristallinen und des gefällten, amorphen Zinksulfids nach der gewöhnlichen Pyknometermethode unter Anwendung einer Flüssigkeit. Bei der Untersuchung von pulverförmigen Substanzen liegt dabei die größte Schwierigkeit darin, die Luft so weit wie möglich aus den Poren, Rissen und Zwischenräumen zu entfernen. Übrigbleibende Luft bewirkt immer eine scheinbare Erhöhung des spezifischen Volumens, daher ist bei Verwendung von Flüssigkeiten diejenige Pyknometerflüssigkeit die geeignetste, die das kleinste spezifische Volumen ergibt. Den kleinsten und auch den am besten reproduzierbaren Wert ergab Xylol. Für das bei 1200° geglühte kristalline Zinksulfid erhielten wir als spezifisches Volumen den Wert 0,242 (also ein spezifisches Gewicht von 4,14). Dieser Wert ist ein Mittelwert von 6 Messungen, die sich unter sich nur in der 2. Dezimale unterscheiden.

Es ist auffallend, daß unsere Werte etwas über den Werten liegen, die man für das spezifische Gewicht in der älteren Literatur findet. Offenbar liegt dieses daran, daß wir erstens extrem reine Zinksulfide anwendeten, während früher meistens natürliche, mineralische Zinkblende untersucht wurden, und ferner auch noch daran, daß bei unseren Messungen wohl die Reste der Luft besser entfernt wurden. Wir verfahren in der Weise, daß in ein Pyknometer von 50 cm<sup>3</sup> Inhalt etwa 10 g eingefüllt wurden, sodann das Pyknometer halb mit Xylol gefüllt, und an eine Wasserstrahlpumpe für 20 Stunden gelegt wurde. Alsdann wurde das Pyknometer mit Xylol bei 20° aufgefüllt und die Wägung vorgenommen.

Nach derselben Methode bestimmten wir auch das spezifische Volumen des gefällten ZnS und fanden mit sehr guter Reproduzierbarkeit den Wert 0,264 (also ein spezifisches Gewicht von 3,78). Das Material war bei 60° gefällt und bei 100° getrocknet.

#### **Bestimmung des spezifischen Volumens von gefälltem und kristallinem Zinksulfid nach der Emanationsmethode**

Nachdem das spezifische Volumen von kristallisiertem und gefälltem reinsten Zinksulfid nach dem bisher üblichen Verfahren in

zuverlässiger Weise bestimmt war, nahmen wir seine Bestimmung nach der neuen radioaktiven Methode vor. Hierbei begegneten uns zunächst sehr große Schwierigkeiten experimenteller Natur. Es sollen hier nur diejenigen erwähnt werden, die im Prinzip der Methode begründet sind und daher stets zu beachten sein werden.

Nach Vorversuchen verfahren wir in der Weise, daß wir in eine Glasröhre von etwa 2,5 cm Durchmesser und etwa 14 cm Länge einige Pyknometer mit der zu untersuchenden

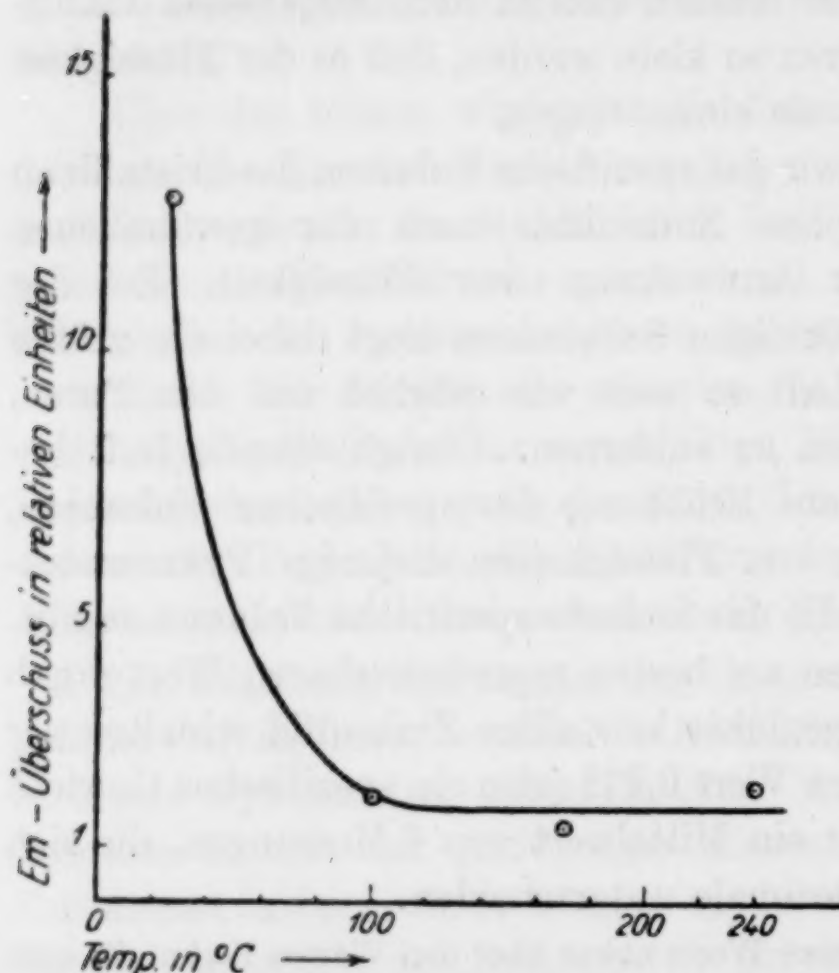


Abb. 1. Emanationsüberschuß (scheinbarer Überschuß an Luftvolumen) bei einem mit ungeglühten ZnS gefüllten Pyknometer in Abhängigkeit von der Temperatur

Substanz und auch ein leeres Pyknometer hineinlegten. Die ganze Röhre wurde dann an ein emanationsspendendes Präparat von 80 mg angeschlossen, nach einiger Zeit abgeschmolzen und sodann einige Tage stehen gelassen. Zum Schluß wurde die in dem leeren und in den gefüllten Pyknometern befindliche Emanationsmenge mit Hilfe eines Gammastrahlenelektroskops gemessen (die Messung des leeren Pyknometers diente zur Feststellung der Emanationsmenge in der Volumeneinheit).

Die Hauptschwierigkeit, die bei dieser Methode zu beachten war, ist die Adsorption der Emanation an der inneren Oberfläche des zu untersuchenden Präparates. Denn wenn man durch Bestimmung der eingewanderten Gas- bzw. Emanationsmenge das Volumen der makroskopischen und atomaren Poren beobachten will, so muß jegliche Verdichtung durch Adsorption zu einer Fälschung der Werte führen. Eine orientierende Messung ergab, daß bei gefällttem Zinksulfid die Adsorption nicht vernachlässigt werden darf.

Die erhaltenen Zahlen sind in der Kurve I dargestellt. Man sieht, daß bei Zimmertemperatur eine viel größere Emanationsmenge in



dem Pyknometer mit gefällttem ZnS enthalten ist, als es ohne Verdichtung nach dem tatsächlich frei zur Verfügung stehenden Raum möglich wäre. Dieser Effekt ist einfach durch Adsorption der Emanation hervorgerufen. Erhöht man nämlich die Temperatur, so sinkt der adsorbierte Anteil sehr schnell herab, und oberhalb  $200^{\circ}$  tritt keine Änderung mehr ein, so daß man annehmen kann, daß oberhalb dieser Temperatur keine Adsorption mehr stattfindet, sondern die aufgenommene Emanationsmenge dem freien Volumen in der Substanz entspricht.

Wir verfahren deshalb bei den Versuchen derart, daß wir zunächst die Präparate längere Zeit bei  $240^{\circ}$  altern ließen, um eine nachträgliche Änderung möglichst auszuschließen. Erst dann wurde bei Zimmertemperatur die Glasröhre, die die Pyknometer mit den Präparaten enthielt, mit Emanation beladen, sodann die Röhre abgeschmolzen und in einen elektrischen Ofen eingesetzt, in welchem sie mehrere Tage bei  $240^{\circ}$  verblieb. Bei den meisten Präparaten erhielt man nur dann eine gleichmäßige Verteilung der Emanation und ein endgültiges Gleichgewicht, wenn man 75 Stunden lang die Glasröhre bei  $240^{\circ}$  stehen ließ. Eine merkbare Änderung der Präparate während der Beladung mit Emanation unter dem Einfluß von Temperatur und Zeit erfolgte nicht, wie durch Wiederholen des Versuches mit der gleichen Probe bewiesen wurde. Wir konnten stets die vorher erhaltenen Werte reproduzieren.

Eine weitere rein apparative Schwierigkeit entstand beim Herausnehmen der so beladenen Pyknometer. Das manuell bequemste Verfahren besteht darin, daß man die Röhre aus dem Ofen herausnimmt, innerhalb einiger Minuten auf Zimmertemperatur abkühlt, zerschneidet und die Pyknometer schnell herausnimmt und abdichtet, damit die in ihnen enthaltene Emanation nicht entweichen kann. (Die Diffusion der Emanation durch die Kapillarbohrung des Pyknometers ist so langsam, daß man hierbei gar nicht einmal besonders eilig vorzugehen braucht.) Wenn wir in dieser Weise verfahren, erhielten wir sehr gut reproduzierbare Werte für das spezifische Volumen sowohl des kristallinen als auch des gefällten ZnS.

Natürlich bleibt die Genauigkeit der Methode hinter der gewöhnlichen Flüssigkeitsmethode, die zur Bestimmung von groben Poren dient, zurück, weil ja eine Gammastrahlungsmessung eine weit weniger genaue Meßmethode darstellt als eine Wägung. Die neue Methode soll ja auch in keiner Weise die bisherige Methode zur Bestimmung des spezifischen Volumens grobporiger Körper ersetzen,

vielmehr soll sie darüber hinaus bestimmte Fragen klären, die bisher nicht zugänglich waren.

Zur Meßtechnik sei noch bemerkt, daß die Messung der Gammastrahlen nicht unmittelbar nach dem Herausnehmen aus der Beladungsröhre erfolgen darf, weil das Pyknometer außer der Emanation, die innerhalb des Pyknometers sich befindet, auch noch an seiner Außenwandung den aktiven Niederschlag (Radium B + C) enthält, der von der außerhalb des Pyknometers befindlichen Emanation herrührt. Bevor also die Gammamessung beginnt, muß deshalb 3–4 Stunden gewartet werden, bis dieser überschüssige aktive Niederschlag zerfallen ist. Wir haben zuerst versucht, die Pyknometer mit Hilfe von Gummischläuchen an eine gemeinsame Glasröhre anzuschließen und von dieser aus die Beladung mit Emanation vorzunehmen. Doch die Verwendung von Gummischläuchen brachte unüberwindliche experimentelle Schwierigkeiten mit sich, da die Emanation von Gummi sehr stark absorbiert und durchgelassen wird. An Stelle von Gummischläuchen irgendeine andere Anschlußmöglichkeit, etwa Schliffe zu verwenden, war wiederum nicht möglich, da bei der Temperatur von  $240^{\circ}$  weder Hahnfett, noch andere Dichtungsmittel zu gebrauchen waren. Aus diesen rein technischen Gründen waren wir gezwungen, die Pyknometer einfach in eine gemeinsame Glasröhre hineinzulegen. — Ferner muß noch hervorgehoben werden, daß eine gewisse Absorption der Gammastrahlung innerhalb des im Pyknometer befindlichen Stoffes zu niedrige Meßwerte vortäuschen kann. Wir haben daher die Pyknometer gleich nach dem Herausnehmen aus dem Beladungsröhr in große Wägegläser eingeschlossen; die Emanation diffundierte im Laufe der Zeit (24–48 Stunden) aus dem geöffneten Pyknometer ins Wägeglas. Nunmehr wurde die Gammamessung vorgenommen. Der Abstand zwischen Wägeglas und Gammaelektroskop muß mindestens 1 m betragen und die verschiedenen Wägegläser müssen gleichgroß sein, da sonst — aus geometrischen Gründen — der Meßwert ungenau ist.

Gegen die geschilderte Art, die Pyknometer aus der Beladungsröhre herauszunehmen, kann jedoch — trotz der guten Reproduzierbarkeit der Werte — ein prinzipieller Einwand erhoben werden. Es ist denkbar, daß bei der Erhöhung der Temperatur von  $20^{\circ}$  auf  $240^{\circ}$  aus dem hochoberflächenreichen gefällten ZnS eine nennenswerte Menge adsorbierter Luft ausgetrieben wird. Bei der Abkühlung, die nach erfolgter Beladung vor sich geht, wird daher wieder eine gewisse Menge der Luft adsorbiert, und zwar ist es denkbar, daß dieser Adsorptionsvorgang außerordentlich schnell vor sich geht. Es strömt also beim Abkühlen der Röhre in die Pyknometer ein gewisser Überschuß von Luft hinein, und diese Luft nimmt auch einen Teil der in ihr enthaltenen Emanation mit. Hierdurch könnte ein zu hoher Emanationsgehalt der ZnS-haltigen Pyknometer vorgetäuscht werden. Deshalb änderten wir das Verfahren, um auch diese Fehlerquelle auszuschalten. Wir verfahren in folgender Weise: In einen langen, durch einen elektrischen Ofen gleichmäßig geheizten Eisenzylinder



wurde die Glasröhre mit den Pyknometern eingesetzt (vgl. Abb. 2). Sie ragte etwa 20 cm aus dem Eisenrohr heraus und war oben mit einem gefetteten Schliff abgeschlossen. Die Pyknometer waren an einem Drahtgestell befestigt, welches bis an den Schliff heranreichte. Die Pyknometer befanden sich nur in dem Teil der beheizten Eisenröhre, in dem die Temperatur gleichmäßig war, d. h. also im unteren Teil. Es wurde zunächst die Röhre gemäß Abb. 2 in das Heizrohr eingesetzt. Nachdem die Temperatur ihren Höchstwert, d. h. also  $240^{\circ}$  erreicht hatte, wurde sie durch den geöffneten Hahn *H* mit Emanation beladen, sodann wurde der Hahn geschlossen und die Röhre weitere 75 Stunden im Ofen gelassen. Der Druck innerhalb derselben war gleich dem Atmosphärendruck, da die Röhre schon auf die hohe Temperatur gebracht war, bevor sie gegenüber der Außenluft abgeschlossen wurde. Nach 75 Stunden wurde der Schliff *S* abgenommen und sofort darnach das Gestell mit den Pyknometern schnell herausgezogen, die dann abgedichtet bzw. in große Wägegläschen eingeschlossen wurden. Bei diesem Verfahren fand praktisch gar keine Abkühlung der Pyknometer statt, solange sie sich in den dem emanationshaltigen Raum befanden, so daß ein Nachströmen von emanationshaltiger Luft nicht stattfinden konnte. Nachdem der Pyknometer ganz aus der Beladungsröhre entfernt waren, konnte natürlich eine gewisse Abkühlung der Pyknometer eintreten, doch die Luft, die nunmehr infolge dieser Abkühlung nachströmte, war ja nicht mehr emanationshaltig und konnte also den Gehalt des Pyknometers an Emanation nicht mehr ändern. — Dieses abgeänderte Verfahren ist zwar experimentell etwas umständlicher und liefert auch weniger konstante Werte, ist aber prinzipiell einwandfrei.



Abb. 2

Tabelle 1

Berechnung des spezifischen Volumens von gefällttem Zinksulfid nach der Emanationsmethode

	Emanationsmenge nach $\gamma$ -Messung	Gewicht des ZnS in g
Pyknometer mit ZnS, $5 \text{ cm}^3$ . . . . .	3,53	5,9596
Leeres Pyknometer $5 \text{ cm}^3$ . . . . .	4,69	—

a) Das vom ZnS besetzte Volumen beträgt:

$$\frac{5 \cdot (4,69 - 3,53)}{4,69} = 1,24 \text{ cm}^3$$

b) Das spezifische Gewicht des ZnS beträgt:

$$\frac{5,9596 \text{ g}}{1,24 \text{ cm}^3} = 4,8$$

c) Das spezifische Volumen des ZnS beträgt:

$$\frac{1,24 \text{ cm}^3}{5,9596 \text{ g}} = 0,208$$

Tabelle 2  
Vergleich des mit der Emanationsmethode  
und mit Xylol bestimmten spezifischen Volumens von Zinksulfid

	Nach der Xylolmethode bestimmt		Nach der Emanations-Beladungsmethode bestimmt	
	Spez. Gew.	Spez. Vol.	Spez. Gew.	Spez. Vol.
Kristallines (geglühtes) ZnS	4,14	0,242	4,1	0,244
Gefälltes (ungeglühtes) ZnS	3,78	0,264	4,9	0,204

Das aus je 6 Bestimmungen erhaltene Ergebnis finden wir in Tabelle 2 zusammengestellt. Bei den geglühten, kristallinen Zinksulfiden ergaben sich nach der Emanationsmethode praktisch dieselben Werte, die wir mit Xylol erhalten hatten. Dieses Resultat kann nur so gedeutet werden, daß beim geglühten, kristallinen ZnS allenfalls sehr große Poren oder Risse vorliegen, in welche die großen Moleküle des Xylols genau so einzudringen vermögen wie die Emanation. Beide Methoden geben deshalb praktisch gleiche Werte. Ganz anders liegen die Dinge beim amorphen ZnS. Für dieses ergibt die Xylolmethode ein größeres spezifisches Volumen als für kristallines, d. h. einen lockeren Bau mit solchen Poren, in die Xylol nicht oder nur teilweise einzudringen vermag. Im Gegensatz dazu ergibt aber die Bestimmung mit Emanation ein spezifisches Volumen, das scheinbar sogar kleiner ist als beim kristallinen Zinksulfid. Danach sollte die Atomanordnung des amorphen Zinksulfids dichter sein als die des kristallinen, da die Emanation ja offenbar mehr freien Raum im Pyknometer gefunden hat. Das würde im Widerspruch stehen zu allem, was sonst über den amorphen Zustand bekannt ist. Wir müssen deshalb folgern, daß die Abstände der einzelnen Atome beim gefällten ZnS so unregelmäßig sind, daß die Emanation nicht nur in gröbere Poren eindringen kann, sondern sogar durch Poren und Kapillaren atomarer Abmessungen, die sich durch mangelhafte oder regellose Atomanordnung erklären lassen. Dieses Ergebnis ist insofern von allgemeinem Interesse, als es sich



zeigt, daß bei festen Stoffen (z. B. Katalysatoren) Gase nicht nur durch grobe Poren ins Innere einzudringen vermögen, sondern bei regellosen Anordnungen oder schlecht geordneten Gittern infolge der unregelmäßigen Atomabstände auch durch Spalten oder Poren atomarer Dimensionen.

#### **Zusammenfassung**

Es wird eine neue Methode beschrieben, die es ermöglicht, mit Hilfe des radioaktiven Edelgases Emanation die Porenstruktur von beliebigen Substanzen und Katalysatoren zu untersuchen.

Am Beispiel des Zinksulfids wird gezeigt, daß Gase in das Innere fester Körper nicht nur durch grobe Poren einzudringen vermögen, sondern bei unregelmäßigen Atomanordnungen auch durch Spalten oder Poren atomarer Abmessungen.

Herrn Professor P. A. THIESSEN danken wir für zahlreiche Anregungen bei dieser Arbeit und ihre ständige Unterstützung.

**Berlin-Dahlem**, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

**Berlin**, Wissenschaftliches Laboratorium der Auergesellschaft.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juli 1937.

## Über die Beziehungen des Rheniums zum Kohlenstoff

Von W. TRZEBIATOWSKI

Unsere Kenntnisse über das Verhalten des Rheniums gegenüber Kohlenstoff sind noch als recht bescheiden anzusehen. Die ersten röntgenographischen Untersuchungen ergaben, daß beim Sintern und Durchschmelzen von Preßlingen aus Rheniumpulver mit Kohle, sowie beim Glühen von Rheniumaufwachsdrähten in Kohlenwasserstoffatmosphäre keine Anhaltspunkte für eine Carbidbildung zu finden waren und bloß eine vorübergehende Sprödigkeit der Probe zu konstatieren war<sup>1)</sup>. Andererseits wurde aber mitgeteilt, daß Rhenium bei 470° die Reaktion  $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$  zu katalysieren vermag, woraus auf eine Carbidbildung geschlossen wurde<sup>2)</sup>. Weiter sind nur noch negative Resultate, das Methangleichgewicht am Rheniumpulver einzustellen, bekannt<sup>3)</sup>.

Da Rhenium ein den typischen Carbiddbildnern, wie Mangan und Wolfram, nahe verwandtes Element ist, schien es angebracht, eine Reihe von systematischen Kohlungsversuchen anzustellen, um den Sachverhalt, welcher, wie ersichtlich, noch recht zweifelhaft erscheint, näher aufzuklären.

Diese Aufkohlungsversuche wurden aus der Gasphase mittels Methan bzw. Kohlenoxyd vorgenommen und die Reaktionsprodukte röntgenographisch nach der Pulvermethode bzw. durch Präzisionsaufnahmen nach den Rückstrahlmethoden näher untersucht.

### Versuchsanordnung

Als Ausgangsmaterial diente Rheniumpulver, bezogen von den „Ver. Chem. Fabriken“ zu Leopoldshall. Die Versuche wurden im elektrischen Heizdrahtwiderstandsofen bzw. im TAMMANN'schen Kohlerohrkurzschlußofen in dem Temperaturintervall von 300—2200° vor-

<sup>1)</sup> C. AGTE, H. ALTERTHUM, K. BECKER, G. HEYNE, K. MOERS, Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 129.

<sup>2)</sup> H. TROPSCH u. R. KASSLER, Ber. **63** (1930), 2149.

<sup>3)</sup> R. SCHENCK, F. KURZEN u. H. WESSELROCK, Z. anorg. u. allg. Chem. **203** (1931), 159.



genommen. Die Temperatur wurde in üblicher Weise mittels Thermo-  
element oder Mikropyrometer kontrolliert und konnte im ersten Falle  
mittels eines Temperaturreglers innerhalb  $10^{\circ}$  konstant gehalten  
werden. Als Methan kam natürliches Erdgas von Daszawa in An-  
wendung<sup>1)</sup>. Es besitzt einen Gehalt von 97,92% Methan, 1,02%  
höherer Kohlenwasserstoffe, 1,01% Stickstoff und 0,03% Kohlen-  
dioxyd. Der Stickstoffgehalt erwies sich als belanglos, da besondere  
mit reinem Stickstoff in dem gesamten Temperaturintervall aus-  
geführte Versuche nicht den geringsten Einfluß, wie röntgenographisch  
festgestellt wurde, auf das Rheniummetall ausübten. Kohlenoxyd  
wurde in üblicher Weise durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure  
auf Natriumformiat gewonnen und mittels konz. Schwefelsäure und  
Phosphorpen-taoxyd getrocknet. Die Strömungsgeschwindigkeit be-  
trug in beiden Fällen etwa 200—300 cm<sup>3</sup>/Stunde.

Für die röntgenographischen Untersuchungen stand eine Röntgen-  
apparatur des „Seemannlaboratoriums“ zur Verfügung. Pulver-  
aufnahmen wurden mit einer gewöhnlichen zylindrischen Kamera von  
57,6 mm Durchmesser ausgeführt. Für die Rückstrahlaufnahmen  
kam eine Universalkamera von SAUTER (planer Film) bzw. eine sym-  
metrische Fokussierungskamera<sup>2)</sup> von 86,3 mm Durchmesser in An-  
wendung. Der Radius beider Kammern sowie der Präparat-Filmabstand  
wurden durch Aufnahmen mit Diamantpulver als Eichstoff<sup>3)</sup> fest-  
gesetzt.

#### I. Kohlungsversuche mit CH<sub>4</sub>

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 zusammen-  
gestellt. Zuvor wurde aber eine Bestimmung der Gitterkonstanten  
des reinen Rheniums vorgenommen. Wie Versuch 1 und 2 beweisen,  
haben vakuumgeglühtes Rhenium wie auch das mit Wasserstoff be-  
handelte Präparat genau dieselben Gitterkonstanten, welche mit den  
von W. STENZEL und J. WEERTS<sup>4)</sup> angegebenen (extrapolierten)  
Werten für  $a = 2,7553$ ,  $c = 4,4493$ ,  $c/a = 1,6148$  gut übereinstimmen.  
Das beweist, daß Rhenium keinen Wasserstoff in sein Gitter auf-  
zunehmen vermag, wie das z. B. beim Molybdän<sup>5)</sup> angenommen wird.

Die weiteren Versuche (3—8) zeigen nun, daß von etwa  $800^{\circ}$  an  
Methan im Rhenium eine Veränderung hervorruft. Besondere Pulver-

<sup>1)</sup> Ich verdanke einen Vorrat des Erdgases und die Analysenwerte der  
Freundlichkeit des Herrn Prof. ST. PILAT.

<sup>2)</sup> H. SEEMANN, Physikal. Ztschr. 33 (1932), 755.

<sup>3)</sup> W. TRZEBIATOWSKI, Roczniki Chemii 17 (1937), 1.

<sup>4)</sup> W. STENZEL u. J. WEERTS, Z. Kristallogr. 84 (1932), 20.

<sup>5)</sup> A. WESTGREN u. G. PHRAGMÈN, Z. anorg. u. allg. Chem. 156 (1926), 29.

Tabelle 1

Ni-K-Strahlung  
Rückstrahlaufnahmen $a$  — errechnet aus (10 $\bar{1}$ 5) und (12 $\bar{3}$ 2)  
 $c$  — errechnet aus (10 $\bar{1}$ 5) und (12 $\bar{3}$ 1)

Vers.- Nr.	CH <sub>4</sub> -Behandl.		Befund	Abmessungen d. Re-Gitters			Bemerkungen
	Temp. °	Zeit Std.		$a$	$c$	$c/a$	
1	—	—	—	2,7548	4,4484	1,6147	Re 1300° vakuum- geglüht. Fok.-Kam. Re 1200° in H <sub>2</sub> geglüht. Fok.-Kam. Planer-Film Präparat-Film Abstand = 57 mm Abstand = 57 mm Abstand = 57 mm Fokussierungskam.
2	—	—	—	2,7546	4,4480	1,6151	
3	500	120	Re-Gitter	2,754	4,448	1,615	
4	800	24	„	2,775	4,453	1,604	
5	1000	8	„	2,773	4,452	1,605	
6	1100	2	„	2,775	4,452	1,604	
7	1300	2	„	2,774	4,452	1,605	
8	2200	2	„	2,7753	4,4524	1,6040	

aufnahmen beweisen, daß die CO-Einwirkung zwar nicht zur Ausbildung eines Carbides führt, jedoch das Re-Gitter in charakteristischer Weise aufgeweitet wird. Diese Aufweitung stammt von einer Kohlenstoffaufnahme her. Die Basis des hexagonalen Elementarkörpers wird durch dieselbe stärker beeinflußt wie die Höhe. In derselben Weise ändern sich auch die Abmessungen des hexagonalen Elementarkörpers des Molybdäncarbides (Mo<sub>2</sub>C) beim steigenden Kohlenstoffgehalte<sup>1)</sup>. Von etwa 1000° an erfolgt am Re-Pulver eine reiche Kohlenstoffabscheidung in Form des Glanzkohlenstoffes. Der Gehalt des in fester Lösung sich befindenden Kohlenstoffes (aus Versuch 7) wurde durch Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes (übliche Verbrennung im Sauerstoffstrom und volumetrische CO<sub>2</sub>-Bestimmung) und des gelösten Kohlenstoffes (Auflösen in HNO<sub>3</sub>, 1:4, Abfiltrieren des freien ungelöst gebliebenen Kohlenstoffes und Verbrennung desselben) als Differenz beider Werte zu 17,5—16,6 = 0,9% bestimmt. R. SCHENCK, F. KURZEN und H. WESSELKOCK<sup>2)</sup> fanden in ihrem monatelang mit CH<sub>4</sub> behandelten Präparat 1,2% C.

Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich nochmals, daß Rhenium ein hochtemperaturbeständiges Carbid nicht zu bilden vermag. Es bleibt aber weiter noch die Frage offen, ob event. nicht ein instabiles Carbid gebildet werden kann. Für die Nachforschungen nach einer derartigen Verbindung wurden die nach obiger Zusammenstellung nur wenig Hoffnungen versprechenden Versuche abgebrochen und weitere Untersuchungen mit Hilfe der Kohlenoxydspaltung eingeleitet.

<sup>1)</sup> A. WESTGREN u. G. PHRAGMÈN, l. c.<sup>2)</sup> R. SCHENCK, F. KURZEN u. H. WESSELKOCK, l. c.



## II. Kohlungsversuche mit CO

Die katalytische Zersetzung des Kohlenoxydes in Anwesenheit von Metallen ist bereits der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, die mitunter zur Ermittlung neuer Carbide in dem Bodenkörper geführt haben<sup>1)</sup>. Auch H. TROPSCH und R. KASSLER<sup>2)</sup> vertreten die Ansicht, daß der CO-Zerfall an ihrem Rhenium-Kupfer-Katalysator bei 470° unter der Bildung eines Rheniumcarbides verlaufen soll, was aber noch nicht als bewiesen gelten darf<sup>3)</sup>.

Tabelle 2

Ni-K-Strahlung  
Pulveraufnahmen sofern  
nichts anderes vermerkt

$\alpha$  = Re-Gitter  
 $\beta$  = neue Phase

Rhenium:  $a = 2,755$   
 $c = 4,448$   
 $c/a = 1,615$

ers.- Nr.	Rhenium	CO-Behandl.		Befund	Abmessungen des Re-Gitters <sup>4)</sup>			Bemerkungen
		Temp. ° C	Zeit Stdn.		a	c	c/a	
1	Anlieferungszustand	300	150	$\alpha$	2,75	4,45	1,62	Keine Einwirkung
2a	"	470	150	$\alpha$	2,79	4,45	1,59	Andere Partie von 2a
2b	"	470	150	$\alpha$	2,75	4,45	1,62	
3	Red. H <sub>2</sub> bei 800°	450	400	$\alpha$	2,79	4,46	1,60	
4	" H <sub>2</sub> „ 800°	600	300	$\alpha$	2,75	4,45	1,62	
5	" H <sub>2</sub> „ 1200°	600	320	$\alpha$	2,786	4,457	1,600	
6a	Anlieferungszustand	600	500	$\alpha + \beta$	2,78	4,45	1,60	
6b	"	600	500	$\alpha + \beta$	2,77	4,45	1,60	Bei 1200° 12 Stdn. getemp.
7a	Red. H <sub>2</sub> bei 800°	800	100	$\alpha$	2,785	4,457	1,601	
7b	" H <sub>2</sub> „ 800°	800	100	$\alpha$	2,776	4,451	1,603	Bei 1200° 12 Stdn. getemp.
8a	" H <sub>2</sub> „ 800°	1100	24	$\alpha$	2,799	4,460	1,593	
8b	" H <sub>2</sub> „ 800°	1100	24	$\alpha$	2,779	4,455	1,603	Bei 1200° 15 Stdn. getemp.
9	" H <sub>2</sub> „ 1200°	1250	16	$\alpha$	2,752	4,450	1,620	Keine Einwirkung
10a	Re*) aus NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub>	600	215	$\alpha$	2,789	4,457	1,598	*) Re teilweise rekristallisiert
10b	Re „ NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub>	600	412	$\alpha$	2,790	4,460	1,598	Fortsetzung von 10a, gesamte Zeit
10c	Re „ NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub>	600	412	$\alpha$	2,778	4,456	1,604	10b — bei 1200° 15 Stdn. getempert
11	Re „ NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O	600	550	$\beta + \alpha +$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	stark verwach. Interf.			
12a	Re aus NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub>	600	615	$\alpha$	2,793	4,465	1,599	Äußerlich unverändert
12b	Re „ NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub>	600	615	$\beta + \alpha$	—	—	—	Mit Kohlenstoff vermischt
12c	Re „ NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub>	600	615	$\alpha + \beta?$	2,775	4,452	1,604	12a — bei 1200° 15 Stdn. get. <sup>5)</sup>
12d	Re „ NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub>	600	615	$\beta + \alpha$	—	—	—	12b — bei 1200° 15 Stdn. get.
12e	Re „ NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub>	600	615	$\alpha$	2,772	4,450	1,605	12b — bei 1600° 2 Stdn. get.
12f	Re „ NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub>	600	615	$\alpha$	2,779	4,458	1,604	12b — bei 2200° 1 Stde get.

<sup>1)</sup> G. GLUND, K. V. OTTO u. H. RITTER, Ber. 62 (1929), 2483; U. HOFFMANN u. E. GROLL, Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930), 414; H. TUTIYA, Sc. Papers Inst. phys. Chem. Res. Tokio 10 (1929), 19; H. BAHR u. V. JESSEN, Ber. 66 (1933), 1238.

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> C. AGTE u. Mitarbeiter, l. c.

<sup>4)</sup> Die Gitterkonstanten wurden je nach der Güte der Interferenzen aus verschiedenen Linien errechnet.

<sup>5)</sup> Fokussierungs-Kamera.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt (aus Raumersparnis ist nur ein Teil derselben wiedergegeben). Eine Kohlenstoffaufnahme unter Aufweitung des Re-Gitters wird bei 470° nach 150 Stunden beobachtet. Es erwies sich aber bald, daß der Zustand des Re-Metalls, welches der Kohlhung ausgesetzt wird, für den Verlauf der Reaktion von grundlegender Bedeutung ist. An dem Re-Pulver, welches im Anlieferungszustande benutzt wurde, verläuft die Kohlenstoffaufnahme bei 470° träge und setzt stellenweise (Versuch 2a und b) überhaupt aus. Da die letzten Interferenzen (1015) und (1232) im Pulverdiagramm stark verwaschen auftreten und das Pulver selbst ein tiefschwarzes Aussehen besitzt, kann ungenügende Feinkörnigkeit nicht in Betracht kommen. Deshalb wurde das Re-Metall bei 800° mit sauerstofffreiem Wasserstoff nachreduziert, wobei es etwas grobkörniger wurde. Aber auch dieses Metall versagte in einem Versuche (Versuch 4) bei 600°. Andererseits nahm grobkristallines Material (bei 1200° reduziert) ohne weiteres bei 600° Kohlenstoff auf (Versuch 5), während eine andere Probe (feinkörniges Material im Anlieferungszustande) bei derselben Behandlung nicht nur eine Aufweitung des Re-Gitters zeigte, sondern auch Interferenzen, welche einer neuen Phase angehören (Versuch 6).

Aus diesen Versuchen kann der Schluß gezogen werden, daß bei grobkörnigen Präparaten höchstens eine Aufweitung des Re-Gitters erfolgt, dagegen konnte in solch einem Falle niemals die Bildung der neuen Phase in nennenswerten Mengen bemerkt werden. Die letzte kann dagegen aus genügend feinkörnigem „aktiven“ Re-Material entstehen. Um sich von diesem unliebsamen Umstand, welcher den Ausgang jedes Versuches in Frage stellte, zu befreien, wurden besondere Re-Präparate hergestellt, die einerseits genügend feinkörnig, andererseits frei von jeden Beimengungen sind. Insbesondere können Alkalien stören, die in dem aus  $\text{KReO}_4$  hergestellten Metall stets nachzuweisen sind. Als Ausgangsmaterial kommt besonders Ammoniumperrhenat in Frage, welches auch leicht zu Metall zu reduzieren ist<sup>1)</sup>. Das handelsübliche Metall wurde also in Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure eingedampft und nach Verdünnen mit Ammoniak neutralisiert. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade scheidet sich  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  aus. Benutzt wurden nur die ersten Fraktionen. Dieses Ammoniumperrhenat wird schon von etwa 200° an vom Wasserstoff reduziert, jedoch verläuft die Reduktion noch nicht quantitativ. Die Reduktionstemperatur wurde also stufenweise gesteigert (sauer-

<sup>1)</sup> J. u. W. NODDACK, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 1.



stofffreier, scharf getrockneter Wasserstoff) bis Gewichtskonstanz erreicht wurde. Pulveraufnahmen derartig richtig behandelter Re-Präparate zeigen die letzten Interferenzen nicht mehr, ein Anzeichen ihrer besonderen Feinkörnigkeit. Leider konnte manchmal bei der Reduktion ein Kornwachstum nicht vermieden werden, was bei dieser Aktivität und Reinheit des Präparates nicht verwunderlich ist. Derartige Re-Präparate, die im Pulverdiagramm Anzeichen der letzten Interferenzen besitzen, stellen im Voraus das Gelingen des Kohlungsver Versuches (d. h. die Bildung der neuen Phase) in Frage (Versuch 10). Andernfalls können nach der Behandlung bei  $600^{\circ}$  mit CO die Interferenzen der neuen Phase beobachtet werden und außerdem erfolgt dabei stets eine Abscheidung von praktisch amorphem Kohlenstoff (Vers. 12b). Allerdings muß bemerkt werden, daß nebenbei immer noch nicht umreagiertes Re-Metall nachzuweisen ist.

Um die Aktivität des Rheniumpräparates möglicherweise noch zu erhöhen, wurden einige Versuche gemacht, Rhenium in Form eines Mischkatalysators zur Aufkohlung zu verwenden. Nach mehreren Vorversuchen erwies sich alkalifreies Aluminiumhydroxyd (MERCK) dazu noch am meisten geeignet, da es im Pulverdiagramme wenig Interferenzlinien liefert. Zu diesem Zwecke wurden z. B. 0,518 g  $\text{Al}(\text{OH})_3$  mit einer Lösung von 0,481 g  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  innig gemischt, getrocknet und in üblicher Weise reduziert. Das Präparat hatte danach ein tiefschwarzes Aussehen. Die Bildung der neuen Phase gelang an diesen Präparaten stets, ein weiteres Anzeichen dafür, daß es sich um eine Oberflächenreaktion handelt. Leider waren aber die Interferenzlinien in diesem Falle sehr diffus, und eine gewisse Menge von Re-Metall war auch noch immer nachzuweisen, so daß dieser Versuch keine weiteren Vorzüge mit sich brachte (Versuch 11).

An allen diesen Beispielen ist festzustellen, daß das Re-Gitter durch die CO-Behandlung stärker aufgeweitet wird als bei der  $\text{CH}_4$ -Einwirkung (vgl. Tabelle 1 und 2). Das gilt bis  $1100^{\circ}$ . Bei  $1250^{\circ}$  sind die Gleichgewichtsverhältnisse derart ungünstig gelegen, daß eine Aufkohlung nicht mehr stattfindet (Versuch 9). Weiter muß noch hervorgehoben werden, daß, wenn die Proben bei  $1200^{\circ}$  (in evakuierten und zugeschmolzenen Quarzröhrchen) oder noch höheren Temperaturen ausgesetzt wurden, die Gitterkonstanten stets eine Verkleinerung erleiden, und zwar auf den Wert, der bei der Aufkohlung mit Methan im ganzen Temperaturgebiete (bis  $2200^{\circ}$ ) erreicht wird. Man könnte event. vermuten, daß oberhalb  $1100^{\circ}$  eine Umwandlung stattfindet.

Wie bereits mehrmals betont wurde, kann bei besonders günstigen Umständen die CO-Behandlung zur Entstehung eines neuen Bodenkörpers führen, dessen Interferenzen das Pulverdiagramm aufweist. Man darf wohl annehmen, daß es sich um eine Carbidphase handelt, denn sie ist auch bei 1100° nicht flüchtig, Carbonylverbindungen scheiden also aus, und Rhenium selbst ist zu edel, um eine Oxydation durch CO zu befürchten.

Das Interferenzbild dieser Carbidphase fällt stets stark diffus aus. Eine Temperung bei 1100° hilft nichts, im Gegenteil verschlechtert eher das Bild. Die Interferenzen ließen sich auch nicht zur Zeit nach den HULL'schen Kurven beziffern, obwohl ihre Anordnung keinen Anschein einer niedrigen Symmetrie erweckt. Einige wichtigere von ihnen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3  
Interferenzen der Carbidphase  $\text{Re}_x\text{C}$   
Ni-K-Strahlung — Mn-Filter

Intensität	$\sin^2 \Theta$	Intensität	$\sin^2 \Theta$
stark	0,1771	mittel	0,5182
mittel	0,3422	stark	0,7990
stark	0,4570		

Die Reaktion selbst verläuft, wie dies schon hervorgehoben wurde, mit großen Schwierigkeiten. In der Regel (Versuch 12) hat das ausgebreitete Re-Pulver nur in etwa  $\frac{1}{3}$  Schiffchenlänge reagiert, wie dies sofort aus der Schwärzung (Kohlenstoffabscheidung) zu erkennen ist (Versuch 12b). Der Rest weist nur das aufgeweitete Re-Gitter auf (Versuch 12a). Deshalb sind auch Analysen schwer auszuführen (es standen nur kleine Re-Mengen zur Verfügung) und wegen des Gehaltes an freiem Re schwer zu deuten<sup>1)</sup>. Eine Probe (Versuch 12b) wies einen Gesamtkohlenstoffgehalt von **4,9% C** auf. Der andere Teil (Versuch 12a) **1,0% C**, welcher dem sich in fester Lösung befindenden Anteil entspricht.

Um die Temperaturbeständigkeit dieses Re-Carbides zu überprüfen, wurde es zuerst bei 1100° getempert (Versuch 12d). Diese Behandlung hielt es ohne besondere Veränderungen aus. Eine weitere Probe wurde nun in einem Mikro-Kohle-Tiegel unter einer starken Decke von allerreinstem Erdgasruß zusammengepreßt und bei 1600° im TAMMANN-Ofen 2 Stunden lang geglüht (Versuch 12e). Die Röntgenanalyse ergab darauf keine Spur des Carbides, nur das üblich

<sup>1)</sup> Weitere Versuche zur Klärung dieser Umstände werden angestellt.



aufgeweitete Re-Gitter. Auf dieselbe Weise wurde der Versuch bei 2200° während einer Stunde und mit demselben Erfolg wiederholt. Vielleicht steht die vermutete Umwandlung oberhalb 1100° (vgl. S. 381) mit dem Zerfall des Re-Carbides im Zusammenhange.

Aus den obigen Darlegungen ist es ersichtlich, daß Rhenium in seinem Verhalten gegenüber dem Kohlenstoff eine Mittelstellung zwischen dem typischen Carbidgebildner Wolfram und dem Osmium einnimmt. Von dem letzteren ist es bekannt<sup>1)</sup>, daß es keine Carbide zu bilden vermag. Einige orientierende Versuche, Osmiumpulver mit Methan bei 1200 bzw. 2200° aufzukohlen, sind nach röntgenographischer Kontrolle des Bodenkörpers gescheitert. Gleichzeitig konnte aber festgestellt werden, daß Osmium im Gegensatz zu Rhenium nicht imstande ist, Kohlenstoff in sein Gitter aufzunehmen, da letzteres nicht die geringsten Änderungen aufwies. Mangan, das Element derselben Nebengruppe, ist aber, wie bekannt<sup>2)</sup>, befähigt, einerseits Kohlenstoff zu lösen, andererseits auch ein beständiges Carbide ( $Mn_3C$ ) zu bilden.

Dem Vorstand des „Fundusz Kultury Narodowej“ spreche ich für die Bereitstellung der Mittel zur Anschaffung der Röntgenanlage wie auch des Niederspannungstransformators zum Betrieb des TAMMANN-Ofens meinen besten Dank aus.

### Zusammenfassung

Es wurde festgestellt, daß bei der Behandlung des Rheniums mit Methan im Temperaturintervall von 800—2200° eine Aufkohlung des Rheniums stattfindet, wobei etwa 1% C in das Re-Gitter unter Aufweitung desselben aufgenommen werden, eine Carbidgebildung aber nicht erfolgt.

Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Rheniummetall stellte sich heraus, daß der Kohlungseffekt stark von der Aktivität des Re-Pulvers abhängt. Grobkörnigeres Re-Pulver ist bei dieser Behandlung im Temperaturintervall von 450—1100° nur imstande, Kohlenstoff in sein Gitter aufzunehmen, wobei die Aufweitung desselben allerdings stärker ausfällt als bei der Methaneinwirkung. Diese Aufweitung geht beim Tempern der Proben oberhalb 1100° wieder auf den kleineren Wert zurück.

Aktives Rhenium, nach besonderer Vorschrift hergestellt, ergibt bei der Einwirkung des Kohlenoxydes bei 470 bzw. 600° eine neue

<sup>1)</sup> H. MOISSAN, Compt. rend. 123 (1896), 16; 142 (1906), 189.

<sup>2)</sup> R. VOGEL u. W. DÖRING, Arch. Eisenhüttenwesen 9 (1935), 247.

Phase, die als Rheniumcarbid angesprochen wird. Letztere ist temperaturunbeständig, da sie bei  $1600^{\circ}$  vollständig zersetzt wird. Als Zersetzungsprodukt wird bei  $1600^{\circ}$ , wie auch bei  $2200^{\circ}$  Re-Metall mit einer der Methaneinwirkung entsprechenden Gitteraufweitung nachgewiesen.

Rhenium nimmt also in seinem Verhalten gegenüber dem Kohlenstoffe eine Mittelstellung zwischen dem Wolfram und dem Osmium ein. Letzteres vermag nicht nur, wie nochmals festgestellt, kein temperaturbeständiges Carbid zu bilden, sondern auch keine röntgenographisch nachweisbare Kohlenstoffmengen in fester Lösung aufzunehmen.

**Lwów** (Lemberg), Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1937.



## Über das Schwefelmonoxyd

### 7. Mitteilung

#### Eine verbesserte Methode zur Darstellung von reinem Schwefelmonoxyd und einiges über seine Eigenschaften

Von PETER W. SCHENK

Mit einer Abbildung im Text

In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> wurde eine Methode zur Reindarstellung von Schwefelmonoxyd entwickelt und die Daten einiger Analysen gegeben, die ein Verhältnis von Sauerstoff zu Schwefel wie annähernd 1 : 1 ergaben. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß reines Schwefelmonoxyd bei den Versuchen vorgelegen hatte. Da sich jedoch die damals beschriebene Form der Apparatur für längeren Betrieb nicht eignete und vor allem auch die Zusammensetzung des erhaltenen Gases sehr schwankte, wurde eine neue Apparatur konstruiert, die verschiedene Mängel der alten vermied. Erstens einmal wurde Wert auf eine intensivere Hochspannungsquelle gelegt. Sie bestand aus einem Kondensator von 2 MF, der über ein Glühkathodenventil aus einem Transformator mit einer Stromstärke bis etwa 150 mAmp. (kurzzeitig noch mehr) aufgeladen werden konnte. Diese Verstärkung der Hochspannungsquelle erforderte natürlich auch ein anderes Entladungsrohr, das den kurzen Entladungsstößen des Kondensators gewachsen war, die sich größenordnungsmäßig auf etwa 100 Amp. schätzen lassen. So mußten z. B. alle Verbindungen sorgfältig verlötet oder verschweißt werden, da sie sonst alsbald zerstört wurden. Weiterhin wurde eine Einrichtung angebaut, die auch die in jedem Augenblick in das Entladungsrohr eingeströmte Gasmenge abzulesen gestattete, um so auch definierte Mengen von Schwefelmonoxyd darstellen zu können. Gleichzeitig gestattete diese Einrichtung auch die quantitative Synthese des Schwefelmonoxyds. Weitere Einzelheiten der Apparatur werden weiter unten noch näher beschrieben werden. Als das mit Hilfe dieser Methode dargestellte

<sup>1)</sup> H. CORDES u. P. W. SCHENK, Z. anorg. u. allg. Chem. 213 (1933), 33.  
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 233.

Schwefelmonoxyd nach der früher beschriebenen Zerfallsmethode<sup>1)</sup> quantitativ analysiert wurde, lieferte diese Methode ein Verhältnis von Schwefel zu Sauerstoff wie 3 : 2. Beim Einsetzen der zur Anwendung gebrachten Schwefeldioxydmenge an Stelle der gewogenen ergab sich das richtige Verhältnis von S : O wie 1 : 1, mit anderen Worten: es war ein gewisser Betrag an Schwefeldioxyd verschwunden, und es lag nahe, ihn in dem bei der Zersetzung des Schwefelmonoxyds nach  $2\text{SO} = \text{S} + \text{SO}_2$  gebildeten Schwefel zu vermuten. Bisher wurde diesem Schwefel keine besondere Beachtung geschenkt, da er sich von dem bekannten Schwefel nicht sonderlich unterschied. Eine nähere Untersuchung dieses Schwefels zeigte jedoch, daß er längere Zeit plastisch blieb, aber es gelang auch durch Anwendung höchsten Vakuums nicht, bei Zimmertemperatur noch merkliche Mengen  $\text{SO}_2$  aus ihm abzupumpen. Als jedoch das zur Analyse dienende Wäagegefäß mit einem Brenner geheizt wurde, trat erneute Gasabgabe ein. Da die Bestimmung des Schwefeldioxyds auf dreifache Weise erfolgte, nämlich 1. durch Messung des angewendeten Gasvolumens, 2. durch Wägung des Analysengefäßes und 3. durch Kondensation des abgegebenen Schwefeldioxyds und nachherige Verdampfung in ein bekanntes Volumen und Messung des Druckes, wurde beim Erhitzen das abgegebene Gas nunmehr in dem Ansatz des Meßvolumens kondensiert, wobei sich dieses Kondensat als schwach rot gefärbt erwies und einen feinen Schwefelbelag beim Verdampfen hinterließ. Aus dieser Erscheinung wurde geschlossen, daß beim Erhitzen des Zersetzungsschwefels, der weiterhin als „SO-Schwefel“ vorerst bezeichnet werden soll, im Vakuum wieder Schwefelmonoxyd entsteht, ein Schluß, der durch eine genauere Untersuchung, über die weiter unten berichtet werden wird, sich als richtig erwies. Zunächst erforderte diese Beobachtung für die Analyse die Maßnahme, den abgeschiedenen Schwefel genügend zu erhitzen, um auch das Letzte an nicht disproportioniertem SO zum Zerfall zu bringen und den darin enthaltenen Sauerstoff als  $\text{SO}_2$  in Freiheit zu setzen. Das mußte jedoch so erfolgen, daß das Wäagegefäß dabei geschlossen blieb, um die Verdampfung von SO vor seiner Zersetzung in  $\text{S} + \text{SO}_2$  zu verhindern. Unter Beobachtung aller dieser Vorsichtsmaßregeln gelang es jedoch, alles angewandte Schwefeldioxyd am Schluß volumetrisch und gravimetrisch zu erhalten, und in diesem Falle ergab sich das Verhältnis von Schwefel zu Schwefeldioxyd wie 1 : 1 oder S : O wie 1 : 1, wie in einigen Bei-

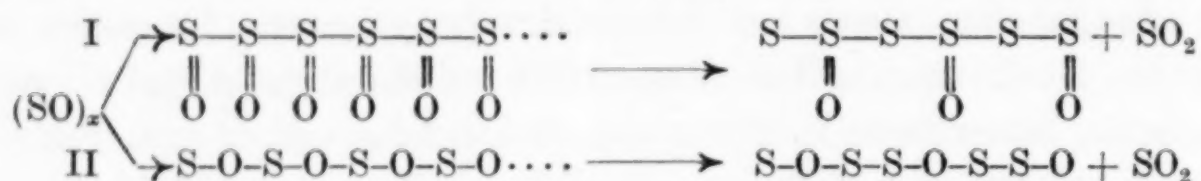
<sup>1)</sup> P. W. SCHENK, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 150.



spielen weiter unten gezeigt werden wird, womit also nun endgültig die Zusammensetzung des Gases mit allen erdenklichen Vorsichtsmaßregeln gesichert erscheint. Jedenfalls gelang es niemals, außerhalb der Fehlergrenzen über dieses Verhältnis hinauszukommen, also noch schwefelreichere Gase zu erhalten. Nachdem auf diesem Wege die stöchiometrische Zusammensetzung des Schwefelmonoxyds endgültig gesichert erscheint, ist es nötig darauf hinzuweisen, daß die früher gegebenen Werte der Analysen natürlich um einen gewissen Betrag zu hoch sind, der sich jedoch nicht exakt angeben läßt. Bei kleinen Prozentgehalten an SO ist er ganz zu vernachlässigen und das früher als rein bezeichnete SO dürfte somit etwa 80% gewesen sein.

Nunmehr wurde der nach der Kondensation des SO und dem Verdampfen des Schwefeldioxyds hinterbleibende Schwefel einer näheren Untersuchung unterzogen und geprüft, wie hoch der Gehalt des abgegebenen Gases an Schwefelmonoxyd war. Es zeigte sich, daß im Hochvakuum bei etwa 100° vollständige Abgabe des gebundenen Sauerstoffs in Form von Schwefelmonoxyd und Schwefeldioxyd erfolgt und daß das abgegebene Gas etwa 50% Schwefelmonoxyd enthält. In Absorption treten bei diesem Schwefelmonoxyd die gleichen Banden auf, wie bei dem direkt aus der Entladung abgesaugten. Die Zusammensetzung des „SO-Schwefels“ schwankt und nähert sich einem Verhältnis  $S : O = 2 : 1$ . Ob es sich dabei um eine der Formel  $(S_2O)_x$  entsprechende stöchiometrische Zusammensetzung handelt, kann vorerst noch nicht mit Sicherheit entschieden werden. Ein genaueres Studium der Zersetzungsverhältnisse wird, hoffe ich, diese Frage klären. Zunächst gibt aber dieser „SO-Schwefel“ die Möglichkeit, jederzeit SO in beliebigen Mengen aus ihm herzustellen, da man nur nötig hat, eine gewisse Menge dieses SO-Schwefels in eine Ampulle einzufüllen und zu erwärmen, wodurch SO in Freiheit gesetzt wird. Weiterhin schien sich die Möglichkeit zu bieten, nunmehr das SO auch bei höheren Drucken zu untersuchen. Bei der Ausführung dieses Versuches wurde eine größere Gasmenge auf diese Weise in ein Gefäß von bekanntem Volumen verdampft, man erhielt tatsächlich Gesamtdrucke von einigen Millimetern. Die Analyse des Gases hinterher ergab jedoch, daß der Partialdruck des SO immer noch unter einem Millimeter Hg lag. Und als einmal sehr rasch in ein evakuiertes Gefäß verdampft wurde, füllte sich dieses mit einem feinen Rauch und die Analyse zeigte auch diesmal keine höheren Partialdruckwerte. Damit muß also endgültig die Hoffnung aufgegeben werden, SO bei höheren Partialdrucken als maximal etwa

1 mm zu erhalten. Die Ursache dieser Erscheinung kann offenbar in der schon von früheren Autoren vorhergesagten großen Polymerisationsneigung des Schwefelmonoxyds gesucht werden, und in einer späteren Mitteilung wird über den Betrag der Polymerisation bzw. Assoziation noch näher berichtet werden. Im Lichte dieser Beobachtungen erweist sich also die Kondensation des Schwefelmonoxyds in flüssiger Luft mehr als eine Polymerisation vielleicht zu langen kettenartigen Gebilden, über deren Struktur natürlich vorerst nichts ausgesagt werden kann, die aber bereits bei ziemlich niedriger Temperatur unter Abgabe von  $\text{SO}_2$  vercrackt werden, bis sich die Zusammensetzung allmählich der Formel  $\text{S}_2\text{O}$  nähert bzw. diese überschreitet. Diese Gebilde erscheinen dann relativ stabil, und wenn man sie etwa in der in Formel I oder II skizzierten Weise darstellt, der natürlich nur schematische Bedeutung zugemessen werden soll,



erscheint es verständlich, daß nun die Abgabe des restlichen Sauerstoffs beim weiteren Cracken nicht als Schwefeldioxyd, sondern als Schwefelmonoxyd erfolgt. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß ein experimenteller Beweis für diese Vermutungen vorerst noch fehlt und daß sie außer durch die analytischen Befunde nur dadurch gestützt werden, daß die Plastizität des „SO-Schwefels“ auf hochpolymere kettenförmige Gebilde hinweist, in denen SO-Gruppen angenommen werden müssen, da andernfalls kein solches bei so geringem Erwärmen abgegeben werden kann.

Da bisher vom Schwefelmonoxyd noch keine Derivate dargestellt worden sind, schien es im Hinblick auf die Tatsache, daß das Absorptionsspektrum neuerdings von CORDES<sup>1)</sup> nicht mehr als das des SO angesehen wird, wichtig, durch die Darstellung eines Derivates das SO als solches zu identifizieren. Es wurden deshalb ältere Versuche<sup>2)</sup>, die die Umsetzung von SO mit  $\text{Cl}_2$  zu  $\text{SOCl}_2$  zum Gegenstand hatten, wieder aufgenommen. Es war damals SO mit  $\text{Cl}_2$  gemischt und das Reaktionsprodukt ausgefroren worden. Es ließ sich damals jedoch kein Thionylchlorid im Reaktionsprodukt nachweisen, sondern dieses bestand hauptsächlich aus  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SO}_2$ . Da damals die Gase kurz

<sup>1)</sup> H. CORDES, Z. Physik 105 (1937), 251. Vgl. dazu auch PETER W. SCHENK, Z. Physik 106 (1937), 271 sowie Angew. Chem. 50 (1937), 413.

<sup>2)</sup> PETER W. SCHENK, Z. anorg. u. allg. Chem. 211 (1933), 150.



hinter der Stelle, an der sie gemischt worden waren, bereits ausgefroren wurden, hatten sie bei der großen Strömungsgeschwindigkeit zur Reaktion nur etwa  $10^{-2}$  bis  $10^{-1}$  Sek. Zeit. Da es sich später zeigte<sup>1)</sup>, daß die bei der thermischen Dissoziation der Thionylhalogenide entstehenden Gemische von SO und  $\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{Br}_2$  gegeneinander doch so indifferent sind, daß in ihnen das charakteristische Bandenspektrum noch auftritt, schien es erfolgversprechend zu sein, diese Versuche wieder aufzunehmen, wenn man dem Gasgemisch etwas mehr Zeit zur Reaktion ließ. Es wurde demnach ein etwa stöchiometrisches Gemisch der Gase in Reaktion gebracht. Die ausgefrorenen Gase wurden nun im Falle des  $\text{Cl}_2$  nach dem Abpumpen des überschüssigen Schwefeldioxyds direkt über  $300^\circ$  heißes Silber geleitet und die Reaktionsprodukte spektroskopisch untersucht. Die Aufnahmen zeigten das für SO charakteristische Bandenspektrum, welches auch bei Verwendung von Thionylchlorid auftritt, aber bei Anwendung von Schwefelchlorür nicht erhalten wird. Da als Reaktionsprodukte nur Thionylchlorid, Schwefelchlorür und Sulfurylchlorid in Frage kommen, deutet dieses Spektrum auf Thionylchlorid hin. Dabei kann das  $\text{SOCl}_2$  nur aus  $\text{SO} + \text{Cl}_2$  und nicht etwa aus primär gebildetem  $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{SO}_2$  entstanden sein, da  $\text{SOCl}_2$  gegenüber  $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{SO}_2$  instabil ist. Dem entspricht die Beobachtung von BESSON u. FOURNIER<sup>2)</sup>, daß diese Reaktion nur in elektrischer Entladung eintritt. Da aber bei den vorliegenden Versuchen die Eintrittsstelle für das  $\text{Cl}_2$  etwa 1 m hinter dem Entladungsrohr lag, ist eine Rückdiffusion des  $\text{Cl}_2$  in die Entladung wegen der großen Strömungsgeschwindigkeit von einigen Sekundenmetern ausgeschlossen. Weiterhin konnte die gleiche Reaktion, wie mit  $\text{Cl}_2$  auch mit  $\text{Br}_2$  durchgeführt werden. Im Falle des Thionylbromids wurde der Nachweis nur spektroskopisch geführt in der Weise, daß das Reaktionsprodukt, wie früher<sup>3)</sup> beschrieben, thermisch zersetzt und die Zersetzungsprodukte spektroskopisch untersucht wurden. Es traten kräftige Banden auf, wie sie auch mit reinem Thionylbromid gefunden worden waren. Als Kontrollversuch wurde nun einmal Schwefelchlorür in gleicher Weise wie Thionylchlorid 1. über heißes Silber geleitet und 2. thermisch bei etwa  $1000^\circ$  zersetzt. Beim Überleiten über Silber trat lebhafte Reaktion ein, jedoch waren an gasförmigen Reaktionsprodukten nur ganz geringe Spuren von

<sup>1)</sup> PETER W. SCHENK u. H. TRIEBEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **229** (1936) 305.

<sup>2)</sup> H. BESSON u. L. FOURNIER, Compt. rend. **150** (1910), 1752.

<sup>3)</sup> PETER W. SCHENK u. H. TRIEBEL, l. c.

SO<sub>2</sub> nachzuweisen. Bei der thermischen Zersetzung traten anfangs ganz schwache Banden auf den Aufnahmen auf, wie sie sonst SO zeigt. Bei Wiederholung der Aufnahmen wurden sie immer schwächer und verschwanden schließlich ganz. Nach einer längeren Pause zeigten erneute Aufnahmen eine Wiederholung dieser Erscheinung. Sie beruht demnach entweder auf einem Eindiffundieren ganz geringer Sauerstoffmengen durch das heiße Reaktionsrohr oder auf Abgabe adsorbierten Sauerstoffs oder auf einer geringen Reaktion des Schwefels mit dem oxydischen Wandmaterial. Daß Sauerstoff anwesend sein muß, erkennt man daran, daß bei längerem Überleiten von Schwefelchlorür über Silber, wie oben geschildert, stets kleine Mengen SO<sub>2</sub> auftreten, die in diesem Falle nachgewiesen werden können, da alle anderen Komponenten ja an dem heißen Silber gebunden werden. Damit wäre an sich die Bildung von Thionylchlorid bei der Reaktion zwischen SO + Cl<sub>2</sub> bereits genügend nachgewiesen, aber im Hinblick auf die prinzipielle Bedeutung dieses Versuches — es ist der erste, bei dem durch Reaktion von SO ein Derivat des SO gewonnen wird — erschien es wünschenswert, das Produkt in Substanz zu isolieren und zu charakterisieren. Es wurde deshalb eine größere Menge gewonnen und eine Fraktionierung im Hochvakuum unter Beobachtung der Tensionen mit Hilfe eines Quarzspiralmanometers vorgenommen. Schließlich gewann man eine Fraktion, die bei 20° eine Tension zwischen 93—97 mm besaß und schwach gelb gefärbt war. Eine rohe Bestimmung ihres Schmelzpunktes lieferte einen Wert von etwa —100°. Unter gleichen Bedingungen zeigte käufliches Thionylchlorid den gleichen Schmelzpunkt. Die quantitative Analyse einer kleinen Menge lieferte weiterhin S : O : Cl<sub>2</sub> = 1 : 1 : 1. Quantitativ zeigte das Hydrolysenprodukt des Thionylchlorids noch einen Gehalt an Polythionsäuren (beim Versetzen mit AgNO<sub>3</sub> in einer geringen Dunkelfärbung des Niederschlages erkennbar). Trotz sorgfältiger Fraktionierung war also das Thionylchlorid nicht absolut S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-frei. Auch die Analysenwerte zeigen demgemäß eine geringe Verschiebung in diesem Sinne. Bei der Hydrolyse war jedoch hiervon nichts zu bemerken. Bekanntlich hydrolysieren alle Schwefelhalogenide mit Ausnahme der der Thionylverbindungen nur recht langsam mit Wasser. Lediglich Thionylchlorid bzw. Bromid werden rasch unter starker positiver Wärmetönung zersetzt. Das war bei dem vorliegenden Produkt der Fall, wie die Reaktion einer kleinen Probe mit Wasser zeigte. Im Anschluß an diese Versuche wurde festzustellen versucht, ob die Reaktion zwischen



beiden Komponenten bereits in der Gasphase oder erst beim Kondensieren eintritt. Es wurde zu diese Zwecke SO in ein Absorptionsrohr gebracht und sofort nach dem Einströmen wechselnder Mengen von Chlor Aufnahmen des Spektrums gemacht. Diese zeigten manchmal unmittelbar nach dem Zumischen des Chlors noch geringe Banden, die jedoch auf der nächsten Aufnahme bereits verschwunden waren. Es tritt demnach im Gasraum eine lebhafte Reaktion ein. Trotzdem erscheint es nicht sicher in Anbetracht der Tatsache, daß die zur Verfügung stehende Reaktionszeit bei den Strömungsversuchen nur etwa 2—3 Sek. ist, daß nicht wenigstens teilweise die Reaktion sich erst beim Kondensieren vollzieht. Vergleichsweise sei mitgeteilt, daß die Reaktion mit  $\text{Cl}_2$  größenordnungsgemäß etwa ebenso rasch wie mit Wasserdampf verläuft. Versuche zeigten, daß bei Zusatz von Wasserdampf zu SO die Banden etwa in der gleichen Zeit verschwanden. Im Anschluß an diese Versuche wurde auch geprüft, ob SO mit dem ja ebenfalls ziemlich ungesättigten NO in Reaktion tritt. Von vornherein erschien eine Reaktion etwa im Sinne einer Schwefelabscheidung unter Bildung von  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}_3$  im Hinblick auf die energetischen Verhältnisse unwahrscheinlich. Demgemäß zeigte es sich auch, daß die Banden bei den Aufnahmen auch in Gegenwart erheblicher NO-Mengen nicht beeinflußt wurden. Beim Strömungsversuch zeigte sich zwar beim Kondensieren eine gewisse Menge  $\text{N}_2\text{O}_3$ , aber die Wiederholung dieser Versuche erwies, daß dieser Befund nicht reproduzierbar war. Demgemäß ist festzustellen, daß SO und NO unter unseren Bedingungen nicht miteinander in Reaktion treten.

Schließlich wurde noch die Empfindlichkeit des spektroskopischen Nachweises einer genauen Nachprüfung unterzogen. Es war früher einmal<sup>1)</sup> aus der Abpumpgeschwindigkeit eines mit SO gefüllten Rohres geschätzt worden, daß bei einem Druck von etwa  $10^{-4}$  mm die letzten Banden verschwinden. Nachdem im GAEDESchen Molvakumeter<sup>2)</sup> ein geeignetes Instrument zur Messung kleiner Drucke zur Verfügung stand (quecksilberhaltige Manometer sind hier nicht anwendbar), wurde diese Schätzung nachgeprüft. Dabei zeigte es sich, daß die Empfindlichkeit ein wenig zu hoch geschätzt worden war. Als das in diesem Fall 50 cm lange Absorptionsrohr auf  $10^{-2}$  mm evakuiert war, waren die Banden eben noch zu erkennen. Da der SO-Partialdruck in diesem Falle sicher nicht mehr als die Hälfte des

<sup>1)</sup> H. CORDES u. PETER W. SCHENK, l. c.

<sup>2)</sup> W. GAEDE, Z. techn. Phys. 15 (1934), 664.

Gesamtdruckes betrug und außerdem bei diesen Versuchen eine Wolframlampe mit Quarzfenster an Stelle einer Wasserstofflampe, die ein wenig geeigneter ist, verwendet wurde, wird man die Grenze der Nachweisbarkeit des SO für ein 1 m langes Absorptionsrohr auf  $10^{-3}$  mm Partialdruck SO festzulegen haben. Bei diesem Druck etwa dürfte die Absorption gerade beginnen erkennbar zu werden.

Im Anschluß an diese Versuchsergebnisse sei noch kurz zu der Mitteilung von H. CORDES<sup>1)</sup> Stellung genommen, in der er die Ergebnisse einer Bandenanalyse des von mir gefundenen und zum Nachweis des Schwefelmonoxyds benutzten Spektrums mitteilt. Er kommt in dieser Arbeit zu dem bemerkenswerten Schluß, daß das die Absorption verursachende Molekül nicht das des SO, sondern eines metastabilen S<sub>2</sub>-Gases sei. Wie schon in der Diskussion zu einem von H. CORDES gehaltenen Vortrag<sup>2)</sup> sowie in einer Bemerkung zu der obengenannten Arbeit mitgeteilt wurde, erscheint diese Deutung vom chemischen Standpunkt aus gesehen bedenklich. Da an der Existenz des Schwefelmonoxyds insbesondere im Hinblick auf die oben beschriebenen Versuche, sowie auch bei Berücksichtigung von Molekulargewichtsbestimmungen, über die in Kürze berichtet werden wird, kein Zweifel mehr bestehen kann, ist es notwendig, anzunehmen, wenn die CORDESSche Deutung richtig wäre, daß in dem SO das metastabile S<sub>2</sub>-Gas sozusagen als Verunreinigung vorhanden wäre. Es müßte dann durch Zerfall von SO entstanden sein, aber die gleiche Stabilität wie SO besitzen. Jedenfalls dürfte es nicht wesentlich stabiler sein als dieses, da es sich sonst anreichern müßte, wofür bisher keine Anzeichen gefunden werden konnten. Andererseits findet man bei strömendem SO, wenn man das Absorptionsrohr unmittelbar an das Entladungsrohr ansetzt, die Banden genau so, wie wenn man sie in einem abgeschlossenen Volumen nach mehreren Stunden aufnimmt. Weiterhin lassen sich die chemischen Eigenschaften des die Banden verursachenden Stoffes die Annahme eines S<sub>2</sub>-Gases bedenklich erscheinen. Die große Reaktionsfähigkeit gegen Wasserdampf, die letzten Endes über verschiedene Zwischenprodukte wieder zu Schwefel führt, zum mindesten liegt außerhalb dessen, was man bei einem derartigen Molekül erwarten sollte. Weiterhin ist es bisher noch niemals gelungen, dieses Spektrum in Abwesenheit von SO bzw. in Abwesenheit von Sauerstoff zu erzeugen. Es erscheint aus diesem Grunde selbst im Hinblick auf die widersprechende Banden-

<sup>1)</sup> H. CORDES, l. c.

<sup>2)</sup> H. CORDES, Angew. Chem., l. c.



analyse durchaus gerechtfertigt, die Banden auch weiterhin zum Nachweis von SO zu benutzen, da sie immer nur gefunden werden, wenn SO chemisch nachweisbar ist, insbesondere als bisher noch keine Analyse der Rotationsstruktur vorliegt, die erst geeignet wäre, eindeutig festzulegen, ob das absorbierende Molekül aus zwei gleichartigen oder zwei verschiedenen Atomen aufgebaut ist. Selbst wenn jedoch diese Analyse den eindeutigen Nachweis für die Existenz des  $S_2$ -Moleküls erbringen würde, wäre der Nachweis des SO an Hand der Banden erst dann als unzuverlässig anzusprechen, wenn es gelänge, die Banden auch in Abwesenheit von SO oder wenigstens von Sauerstoff zu erhalten. In diesem Falle allein würde es sich als nötig erweisen, neben der spektroskopischen Untersuchung noch andere Methoden zu Hilfe zu nehmen.

### Experimenteller Teil

Die zu den Versuchen verwendete Apparatur ist in der Abb. 1 schematisch wiedergegeben. Das Entladungsrohr *A* ist etwa 1 m

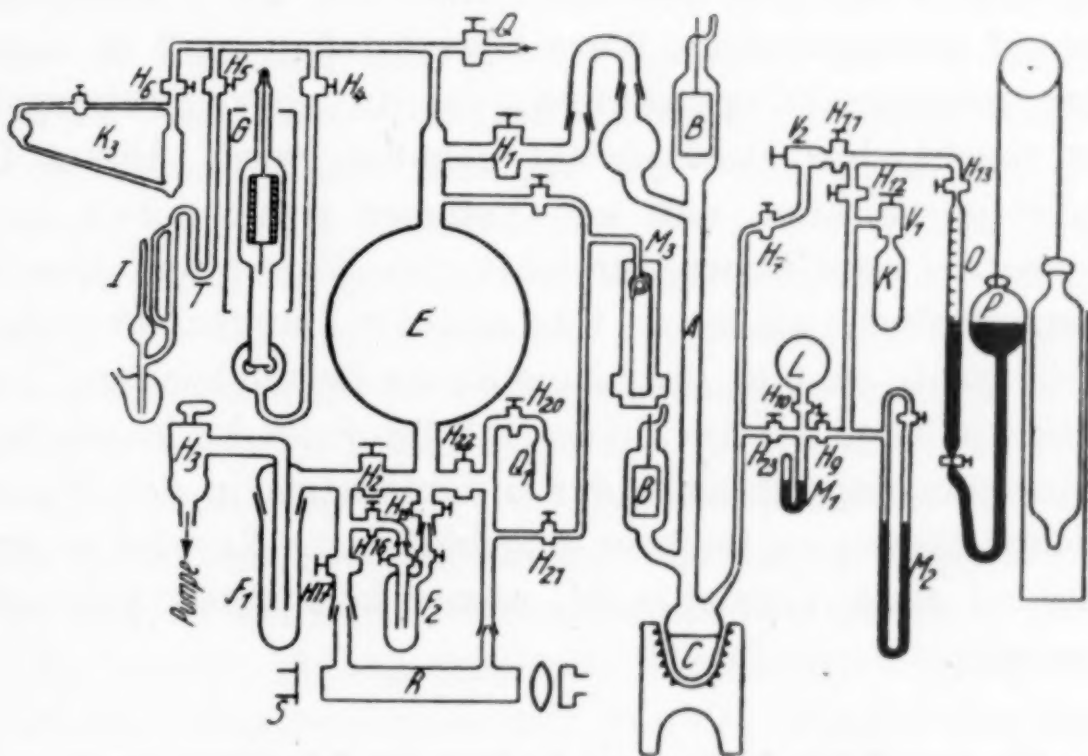


Abb. 1

lang und 20 mm weit. Es trägt in Erweiterungen die Aluminiumelektroden *B*, die ziemlich dicht an den Wandungen anliegen. Es besteht aus gewöhnlichem Thüringer Glas, um die Stromzuführung mit Platindrähten der besseren Kontakte wegen bewerkstelligen zu können. Im unteren erweiterten Teil des Rohres befindet sich bei *C* Schwefel, der mit einem elektrischen Ofen auf etwa 250° geheizt wird. Er kann durch das Schliffstück rechts von *H*<sub>1</sub> durch die Kugel nachgefüllt

werden. Über die Hähne  $H_1$  bis  $H_3$ , den Kolben  $E$  von 3 Liter Inhalt und die Falle  $F_1$  steht das Entladungsrohr mit einer 4-stufigen Diffusionspumpe aus Stahl in Verbindung. Sämtliche Hähne der Apparatur waren mit Apiezon geschmiert und die gesamte Apparatur konnte nach Schließen des Hahnes  $H_1$  bis auf  $10^{-6}$  mm evakuiert werden. Durch den Hahn  $H_4$  konnte das Molvakuumeter  $G$  durch  $H_5$  das Mc LEODsche Manometer  $I$  und durch  $H_6$  ein mit Bromnaphthalin gefülltes Schrägrohrmanometer  $K$  angeschlossen werden. Die Zufuhr des Schwefeldioxyds zum Entladungsrohr erfolgt durch den Hahn  $H_7$  oder  $H_{23}$ . In der Ampulle  $K$  befindet sich ein Vorrat dieses Gases, der über das Ventil  $V_1$  und die Hähne  $H_9, H_{10}$  mit dem Pufferkolben  $L$  in Verbindung gebracht werden kann. Hier wird ein gewisser bei  $M_1$  meßbarer Druck, bei dem die Entladungen gerade im richtigen Tempo erfolgen (5 Stöße/Sek.) eingestellt. Zur Messung des einströmenden Schwefeldioxyds dient die Gasbürette  $O$ . Sie wird vor Beginn eines Versuches durch Öffnen von  $H_{12}$  und  $H_{13}$  und Schließen von  $H_{11}$  gefüllt. Da während eines Versuches das Gas unter konstantem Druck einströmen muß, wurde das ständige Nachstellen des Niveaugefäßes  $P$  dadurch auf automatischem Wege bewerkstelligt, daß es durch ein besonders geformtes Gegengewicht, das in einem wassergefüllten Zylinder taucht, im Gleichgewicht gehalten wird. Dieses Gegengewicht ist so gestaltet, daß sein Volumen sich zu dem der Gasbürette wie die spezifischen Gewichte von Wasser und Quecksilber verhalten. Strömt nun etwas Gas aus der Bürette, so strömt die gleiche Menge Hg ein und  $P$  wird um diesen Betrag leichter. Dadurch hebt es sich so lange, bis das auf der anderen Seite der kugelgelagerten Rolle hängende Gegengewicht durch Eintauchen in das Wasser um den gleichen Betrag an Gewicht eingebüßt hat. Es wird so erreicht, daß während eines Versuches  $M_2$  immer konstanten Atmosphärendruck anzeigt.

#### Die quantitative Analyse und Synthese des Schwefelmonoxyds

100 cm<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> wurden in der Gasbürette  $O$  abgesperrt und bei geöffneten Hähnen  $H_7, H_3, H_1, H_2, H_{11}$  und  $H_{12}$ , aber abgeschlossenen  $H_{13}, H_{15}$  und  $H_{16}$  die Entladung in Betrieb gesetzt unter Regulierung mit  $V_2$  und  $V_1$ . Nachdem sie sich konstant eingebrannt hatte, wurde die zuvor gewogene Analysenfalle  $F_2$  mit flüssiger Luft gekühlt,  $H_2$  und  $V_1$  geschlossen und  $H_{13}, H_{15}$  und  $H_{16}$  geöffnet. Die Strömungsgeschwindigkeiten waren so bemessen worden — durch Regulieren bei  $V_2$ , einem Feinreguliertventil —, daß nun im Kolben  $E$  ein



Druck von 0,3 mm etwa herrschte. Als die 100 cm<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> durchgeströmt waren — was im allgemeinen 15–20 Min. dauerte —, wurde nach Schließen der entsprechenden Hähne die Analysenfalle abgenommen und nach dem Temperieren gewogen. Man erhielt so das Gesamtgewicht des gewonnenen Schwefelmonoxyds, das natürlich bei der Wägetemperatur längst zersetzt war. In Tab. 1 enthält die Spalte 1 diese Werte. Nun wurde die Falle wieder an die Apparatur gesetzt, evakuiert und danach wieder gewogen. Die Gewichts Differenz gibt die Menge des abgegebenen Schwefeldioxyds. Diese Zahlen enthält Spalte 2. Die Differenz zwischen diesem abgegebenen Schwefeldioxyd und dem bei allen Versuchen angewandten 100 cm<sup>3</sup> (nach Reduktion auf Normalbedingungen umgerechnet 0,263 g in allen Fällen) ergibt das absorbierte SO<sub>2</sub> in Spalte 3. Aus der Differenz der Werte von Spalte 1 und der angewandten Menge SO<sub>2</sub> ergibt sich der im gewogenen Rückstand wirklich enthaltene Schwefel (Spalte 4). Dies ist der Schwefel, der nach völliger Zersetzung des SO nach  $2\text{SO} = \text{S} + \text{SO}_2$  übrig bleiben würde. Da SO<sub>2</sub> genau zur Hälfte gewichtsmäßig aus Schwefel besteht, ist zu diesem Schwefel noch die Hälfte des SO<sub>2</sub>-Gewichts zu addieren, um so den gesamten im SO enthaltenen Schwefel zu bekommen. Die Hälfte des SO<sub>2</sub>-Gewichts ist dann der Sauerstoff. Damit lassen sich nun die Verhältnisse von S : O berechnen, die in Spalte 5 verzeichnet sind. Sie enthält die durch quantitative Synthese gewonnenen Verhältnis zahlen. Nun ist noch zu prüfen, ob das als adsorbiert angenommene Schwefeldioxyd wirklich in dem Schwefel der Falle enthalten ist. Das wurde mit dem Schwefel der Versuche 2 und 3 getan. Er wurde erhitzt und dann erneut abgepumpt, wobei das SO<sub>2</sub> gesondert kondensiert wurde und in einem geeichten Volumen (in der Zeichnung weggelassen) aufgefangen und in bekannter Weise durch Druckmessung bestimmt wurde. Es wurden 113 mg ermittelt. Die direkte Wägung der Falle ergab 105 mg. Ergeben hätten sich aus der Summe von Versuch 2 und 3 144 mg. Der Fehler ist zwar relativ hoch, aber unbedenklich,

Tabelle 1

Nr.	S + SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> abg.	SO <sub>2</sub> ads.	S	S : O	S : O <sub>R</sub>
1	0,409	0,214	0,049	0,146	1 : 0,95	3,5 : 1
2	0,397	0,180	0,083	0,134	1 : 0,99	2,1 : 1
3	0,394	0,202	0,061	0,131	1 : 1,00	2,6 : 1

da es relativ schwierig ist, durch Erhitzen einer Wägefalle wirklich alles Schwefeldioxyd aus dem Schwefel freizumachen. Schließlich

wurde noch aus dem adsorbierten Schwefeldioxyd und dem wirklich erhaltenen Schwefel die Zusammensetzung des SO-Schwefels ermittelt. Diese Verhältnisse sind in der letzten Spalte wiedergegeben. Sie zeigen, daß sich das Verhältnis dem Werte  $S : O = 2 : 1$  nähert. Durch genaueres Studium der Zersetzungsbedingungen soll festgelegt werden, ob dieses Verhältnis ein zufälliges oder einer stöchiometrischen Zusammensetzung entsprechendes ist. Dies muß aber einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

#### Zusammensetzung des aus „SO-Schwefel“ beim Erhitzen abgegebenen Gases

In der Falle  $F_1$  wurde eine größere Menge Schwefelmonoxyd kondensiert, dann aufgetaut und alles Schwefeldioxyd, welches bis Zimmertemperatur verdampfte, abgepumpt. Nun wurde  $H_3$ ,  $H_2$  geschlossen,  $H_{17}$  zu dem zuvor evakuierten Absorptionsrohr aus Quarz geöffnet und bei langsamem Erwärmen von  $F_1$  mit einem Wasserbad Aufnahmen gemacht. Bereits auf der ersten Aufnahme also bei Zimmertemperatur zeigten sich ganz schwache charakteristische Banden. Trotz dieser Tatsache, die anzeigt, daß der SO-Schwefel bereits bei Zimmertemperatur SO in den Gasraum abgibt, erscheint dies für die oben beschriebene Analyse des SO bedeutungslos, da die Partialdrucke zu klein sind, als daß in der Zeit einer Analyse merkliche Mengen Schwefel als SO abgepumpt werden könnten. Bei steigender Temperatur jedoch werden die Banden rasch intensiver. Die Analyse dieses so gebildeten Schwefelmonoxyds mit Hilfe der Wägefalle ergab eine Zusammensetzung des Gases etwa zu 50% SO. Nun wurde in einem weiteren Versuch das bei  $F_1$  durch rasches Erwärmen in Freiheit gesetzte Gas sofort bei offenem  $H_2$  in den Kolben  $E$  einströmen gelassen und der Druck an dem Bromnaphthalinmanometer  $K_3$  gemessen. Es war mit Hilfe eines Quecksilbermanometers geeicht worden, und ein Teilstrich seiner Skala entsprach einem Druck von 0,043 mm. Durch Kondensieren, Wägen und Verdampfen in der geschilderten Weise wurde der Prozentgehalt des Gases an SO ermittelt. Die Ergebnisse sind im folgenden wiedergegeben.

Tabelle 2

$p$	$p_{\text{mm}}$	$p_{\text{SO}}$	SO %	$p$	$p_{\text{mm}}$	$p_{\text{SO}}$	SO %
16,0	0,69	0,43	70	47,5	2,04	0,54	29
16,5	0,71	0,26	60	49,0	2,10	0,53	35
28,0	1,20	0,59	50	102,0	4,39	0,98	20

$p$  = Teilstr. Br. Napht.  $p_{\text{mm}}$  = mm Hg.



Sie zeigen durchweg, daß es nicht möglich ist, über einen gewissen Druck hinauszukommen und weiterhin, daß es möglich ist, auf diese Weise recht hochprozentiges Schwefelmonoxyd zu gewinnen.

#### Die Umsetzung des Schwefelmonoxyds mit Chlor und Brom

Für die Strömungsversuche strömte das Zusatzgas bei  $Q$  ein. Es wurden entweder Chlor aus einer Bombe über eine Waschflasche mit konzentrierter  $H_2SO_4$  oder Brom aus einer Ampulle ebenfalls über eine Waschflasche oder  $NO$ , das zuvor aus Nitrosylschwefelsäure und Quecksilber im Vakuum dargestellt und mehrfach fraktioniert war, verwendet. Die Reaktionsprodukte kondensierte man in allen Fällen in  $F_1$ . Danach wurden sie nach der Falle  $F_2$  destilliert und von da aus weiter untersucht. Für die thermische Zersetzung bzw. Umsetzung mit Silber geschah das in der früher<sup>1)</sup> beschriebenen Apparatur. Es zeigten sich sowohl bei dem Produkt der Umsetzung mit Brom wie mit Chlor bei der thermischen Zersetzung intensive Banden. Dieselben lieferte auch das Chlorprodukt mit Silber, und zwar solche von beträchtlicher Intensität. Vergleichsaufnahmen mit Schwefelchlorür über Silber zeigten nur das Kontinuum der Lichtquelle und in der Falle ganz geringe Mengen  $SO_2$ . Thermische Zersetzung des  $S_2Cl_2$  bei etwa  $1100^\circ$  gab kräftige Schwefelabscheidung hinter der heißen Zone des Ofens und auf der ersten Aufnahme schwache Banden, die auf der nächsten noch schwächer wurden, um schließlich ganz zu verschwinden, obwohl das Schwefelchlorür immer noch mit konstanter Geschwindigkeit durch die Apparatur strömte. Wurde dazwischen abgedreht und nach einiger Zeit erneut in Betrieb gesetzt, zeigte sich wiederum dieselbe Erscheinung. Demnach kann diese Beobachtung nicht als Bestätigung der CORDESSchen Ansicht, es handele sich um  $S_2$ , gelten, vielmehr widerspricht sie dem direkt, denn man sollte erwarten, daß  $S_2$  bei dieser Temperatur entsteht. Es konnte aber hier nur die Bildung von normalem Schwefel beobachtet werden, denn die äußerst schwachen Banden sind ganz offensichtlich durch nicht auszuschließende Sauerstoffspuren verursacht. Daß solche vorhanden sind, zeigte der Versuch mit Silber, der oben beschrieben wurde.

Nunmehr wurde eine größere Menge des Reaktionsproduktes des  $SO$  mit Chlor dargestellt und in einer nicht gezeichneten Apparatur, die direkt an Stelle von  $F_2$  angesetzt war, der fraktionierten Destillation unterworfen. Zunächst wurde auf  $-80^\circ$  gekühlt und alle bei

<sup>1)</sup> PETER W. SCHENK u. H. TRIEBEL, l. c.

dieser Temperatur flüchtigen Anteile verworfen. Der übrige Teil wurde nun in bekannter Weise unter Beobachtung der Tension an dem Quarzmanometer fraktioniert, bis schließlich eine kleine Menge übrig blieb, die bei 20° eine Tension von  $95 \pm 2$  mm hatte. Die Ampulle, die diesen Teil enthielt, wurde abgeschmolzen. Die qualitative Untersuchung der übrigen Fraktionen zeigte an Hand ihrer lebhaften Hydrolyse durch Wasser, daß in ihnen noch erhebliche Mengen Thionylchlorid enthalten waren. Die Analyse geschah so, daß in ein gewogenes Kügelchen etwas Substanz eingesogen, dieses zugeschmolzen und wieder gewogen wurde. Dann wurde unter  $n/5$ -NaOH geöffnet und aliquote Teile der Lösung analysiert. Je 50 cm<sup>3</sup> wurden 1. nach dem Versetzen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit BaSO<sub>4</sub> gefällt und Schwefel bestimmt, 2. mit AgNO<sub>3</sub> gefällt und in üblicher Weise Cl bestimmt. 3. Die Gesamtsäure titriert nach dem Oxydieren mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Es zeigte sich dabei, daß infolge eines Versehens etwas zu wenig NaOH angewendet worden war, so daß die Lösung bereits schwach sauer war. Es wurde infolgedessen mit NaOH nachtitriert. Da die Titration zeigte, daß die Lösung fast neutral war, wurde auf eine Wiederholung verzichtet, zumal bei der Hydrolyse des SOCl<sub>2</sub> mit solcher Sorgfalt verfahren worden war, daß ein Entweichen von SO<sub>2</sub> ganz sicher ausgeschlossen ist. Im folgenden die Analysenresultate.

Einwaage: 0,6102 g = 5,14 mMol, gelöst in 100 cm<sup>3</sup>  $n/5$ -NaOH.

Aufgefüllt auf 250 cm<sup>3</sup>. Davon je 50 cm<sup>3</sup> ergaben 0,2477 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 33,9 mg S = 1,06 mMol und 0,2928 g AgCl = 72,5 mg Cl = 2,07 mMol.

Titration 0,9 cm<sup>3</sup>  $n/5$ -NaOH also verbraucht 20,9 cm<sup>3</sup>  $n/5$ -NaOH theoretisch 20,6. Verhältnis S : O : Cl = 1,06 : 1 : 2,07. Danach wurde die Geschwindigkeit der Umsetzung mit Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und NO spektroskopisch verfolgt. Dazu kondensierte man die Zusatzgase in Q<sub>1</sub>, füllte hierauf das Absorptionsrohr R mit SO bis zu einem Druck von etwa 0,5 mm und machte zunächst ohne Zusatz die erste Aufnahme, wobei als Lichtquelle die Wasserstofflampe bei S diente. Nun wurde H<sub>2</sub>O langsam geöffnet, wobei der Druck im Absorptionsrohr an dem Quarzmanometer M<sub>3</sub> verfolgt werden konnte. Sobald dieses zu steigen begann, wurde mit der Belichtung begonnen. Es wurden bei verschiedenen Cl<sub>2</sub>-Drucken bis zu 20 mm Cl<sub>2</sub> Aufnahmen unter jeweils frischer Füllung des Absorptionsrohres gemacht. Bei diesen Drucken war allerdings bereits auf der ersten Aufnahme alles SO verschwunden. Nur bei kleineren Drucken von 4–5 mm waren auf der ersten Aufnahme noch die Banden zu erkennen. Die gleichen Verhältnisse



zeigten sich bei Wasserdampf. 4 mm  $\text{H}_2\text{O}$  schwächten die Banden zwar sehr stark, aber sie waren noch erkennbar auch auf der zweiten, unmittelbar anschließenden Aufnahme, bei 20 mm allerdings waren sie restlos verschwunden. Luft zum Vergleich zeigte keine erhebliche Veränderung, ebensowenig wie  $\text{NO}$ . Der Strömungsversuch mit  $\text{NO}$  gab zunächst in der Falle  $F_1$  ein blaues Kondensat. Da jedoch gelegentlich kleine Mengen von Sauerstoff im  $\text{SO}$  enthalten sind, wurde der Versuch in der Art wiederholt, daß man mit sehr großem Schwefelüberschuß im Entladungsrohr arbeitete. Das lieferte ein viel schwächer blau gefärbtes Kondensat. Schließlich wurde das  $\text{SO}$  aus „ $\text{SO}$ -Schwefel“ entwickelt und  $\text{NO}$  zugesetzt. Hier blieb die Färbung ganz aus.  $\text{SO}$  kondensierte sich orangerot, wie wenn gar kein  $\text{NO}$  anwesend gewesen wäre. Also tritt zwischen  $\text{SO}$  und  $\text{NO}$  keine Reaktion ein.

#### Die Empfindlichkeit des spektroskopischen Nachweises

Bei diesen Versuchen diente als Lichtquelle die Wolframwendellampe, da statisch gearbeitet werden mußte und bei Verwendung der Wasserstofflampe mit ihrer großen Intensität im UV. starker photochemischer Zerfall des  $\text{SO}$ , erkennbar an einer Schwefelabscheidung, an der vom Licht getroffenen Stelle des Quarzfensters eintrat. Der Druck wurde an dem GAEDE'schen Molvakumeter  $G$  gemessen. Es war zuvor mit dem Mc LEOD I verglichen worden, wobei bei  $T$  mit flüssiger Luft der Quecksilberdämpfe wegen gekühlt wurde, da das Molvakumeter den Totaldruck aller Gase und Dämpfe mißt. Aus dem gleichen Grunde waren bei allen diesen Versuchen die Hähne der gesamten Apparatur nur mit Apiezon gedichtet. Dadurch war es möglich, die Apparatur bis auf  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  mm zu evakuieren. Nach genügend langem Abpumpen der Apparatur ließ sich auch für einige Tage ein Druck unter  $10^{-3}$  mm halten bei geschlossenem  $\text{H}_3$  und  $\text{H}_1$ . Bei den Aufnahmen ging man so vor, daß erst bis auf etwa 0,5 mm die Apparatur gefüllt und nun unter zwischengeschaltetem Abpumpen der Reihe nach Aufnahmen bei abnehmendem Druck gemacht wurden. Jeweils nach einer Aufnahme erfolgte erst die Druckmessung und dann das Abpumpen. Während der Aufnahmen wurde nicht gepumpt. Das Ergebnis ist bereits oben mitgeteilt.

#### Zusammenfassung

Es wird eine neue Apparatur zur Reindarstellung von  $\text{SO}$  beschrieben. Sie erlaubt auch die quantitative Synthese von  $\text{SO}$

und gestattet in jedem Augenblick die Messung der dargestellten Menge Schwefelmonoxyd.

Die quantitative Synthese zeigt, daß das dargestellte Schwefelmonoxyd wirklich die Zusammensetzung, die seiner Formel entspricht, besitzt.

Es wird gezeigt, daß bei der quantitativen Analyse des SO nur dann richtige Werte erhalten werden, wenn gewisse Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden.

Der bei der Zersetzung von SO durch Kondensieren und Verdampfen hinterbleibende „SO-Schwefel“ enthält noch Sauerstoff gebunden, der erst beim Erwärmen in Form von SO abgegeben wird, wodurch eine bequeme Herstellungs- und Aufbewahrungsmethode für SO gegeben ist.

Es wird weiterhin festgestellt, daß SO mit  $\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{Br}_2$  zu den entsprechenden Thionylverbindungen reagiert. Mit NO tritt keine Reaktion ein.

Die Grenze der spektroskopischen Nachweisbarkeit im Gasraum wird zu  $10^{-3}$  mm Partialdruck SO bestimmt.

Herrn Professor Dr. R. SCHWARZ danke ich für sein stetes lebhaftes Interesse an der vorliegenden Untersuchung sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Untersuchung durch Bereitstellung von Geldmitteln und Apparaten großzügig unterstützte.

**Königsberg i. Pr.,** *Chemisches Institut der Universität, den 28. Juni 1937.*

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juni 1937.



## Zur Frage nach der Existenz des Selenmonoxyds

Von PETER W. SCHENK

Im Anschluß an die Darstellung des Schwefelmonoxyds<sup>1)</sup> erschien naturgemäß auch die Frage nach der Existenz von Monoxyden der höheren Homologen der 6. Gruppe von gewisser Bedeutung. Bezüglich des Tellurs ist diese Frage durch die Darstellung eines festen Monoxyds<sup>2)</sup> durch thermische Zersetzung des Tellursulfoxyds  $\text{TeSO}_3$ , das dabei in  $\text{TeO}$  und  $\text{SO}_2$  zerfällt, in positivem Sinne entschieden worden. Bezüglich des Selens liegen eine ganze Reihe von zum Teil widersprechenden Angaben vor und es erschien von Interesse, diese fast durchweg negativen Angaben durch einige Versuche zu ergänzen. Bezüglich der Existenz eines festen Monoxyds des Selens dürfte die Frage durch die Versuche von LENHER<sup>3)</sup> in negativem Sinne entschieden sein. Es gelang ihm weder durch Zusammenschmelzen von Se mit  $\text{SeO}_2$  noch durch Zersetzen von  $\text{SeSO}_3$  ein solches zu erhalten. Bezüglich einer gasförmigen Verbindung liegen mehrere Untersuchungen vor. BERZELIUS<sup>4)</sup> schrieb den rettichartigen Geruch, der beim Verbrennen von Se vor dem Lötrohr auftritt, dieser Verbindung zu, aber SACC<sup>5)</sup> sowie RATHKE<sup>6)</sup> wiesen nach, daß dieser Geruch nicht auf  $\text{SeO}$  zurückzuführen ist. LENHER hat dann eine Reihe von Versuchen zur Darstellung von  $\text{SeO}$  unternommen, die sämtlich negativ verliefen, woraus er den Schluß auf die Nichtexistenz dieser Verbindung zog. Da nun neuere spektroskopische Untersuchungen<sup>7)</sup> die

<sup>1)</sup> P. W. SCHENK, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 150; H. CORDES, Z. Elektrochem. **39** (1933), 594; Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 33; Trans. Far. **30** (1934), 31; H. PLATZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **215** (1934), 113, 222; **220** (1934), 268; H. TRIEBEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **229** (1936), 305.

<sup>2)</sup> E. DIVERS u. M. SHIMOSE, Ber. **16** (1883), 1004; J. DOOLAN u. J. R. PARTINGTON, Journ. Chem. Soc. London **125**, 1402 (1924).

<sup>3)</sup> S. LENHER, Journ. chem. Soc. **20** (1898), 555.

<sup>4)</sup> J. BERZELIUS, Schw. **23** (1826), 309, 430; **34**, 79.

<sup>5)</sup> SACC, Ann. chim. phys. (3) **21** (1847), 119.

<sup>6)</sup> B. RATHKE, Ber. **36** (1903), 600.

<sup>7)</sup> R. K. ASUNDÍ, M. JAN-KHAN u. R. SAMUEL, Proc. Roy. Soc. (London) (A) **157** (1936), 28.

Existenz dieser Verbindung wenigstens im angeregten Zustand erwiesen, erschien eine Neubearbeitung dieser Frage auf Grund der beim Schwefelmonoxyd gemachten Erfahrungen aus systematischen Gründen nicht unwesentlich. Es sei gleich vorausgeschickt, daß alle Versuche, die zur Darstellung dieser Verbindung gemacht wurden, negativ verlaufen sind, daraus kann der Schluß gezogen werden, daß eine bei Zimmertemperatur einigermaßen stabile Verbindung der Formel  $\text{SeO}$  nicht existenzfähig zu sein scheint. Trotz dieses negativen Ergebnisses der Versuche, die größtenteils bereits im Jahre 1934 ausgeführt wurden, soll doch kurz im folgenden über sie berichtet werden. Es wurde bei den Versuchen im wesentlichen nach den Methoden gearbeitet, die beim  $\text{SO}$  zum Erfolg geführt hatten. So wurde ein Gemisch von Selen- und Selendioxyddampf einer elektrischen Entladung in gleicher Weise, wie beim  $\text{SO}$  beschrieben, ausgesetzt. Es ergaben sich keine Anzeichen, die auf Vorhandensein von  $\text{SeO}$  in den abgepumpten Gasen hätten schließen lassen. Ebenso lieferte die Verbrennung von Selen in Sauerstoff bei vermindertem Druck in der beim  $\text{SO}$  beschriebenen Apparatur kein  $\text{SeO}$ . Schließlich wurde  $\text{SeOCl}_2$  mit molekularem Silber bei Temperaturen bis etwa  $350^\circ$  umgesetzt. Es trat lebhafte Reaktion ein und hinter dem geheizten Teil der Apparatur bis zur Falle, in der kondensiert wurde, war Abscheidung von rotem Selen zu beobachten. Da man bei dem kleinen Druck, der verwendet wurde, erwarten sollte, daß ein Stoff, dessen Dampfdruck überschritten ist, sich sofort quantitativ abscheiden sollte, läßt diese Beobachtung den Schluß zu, daß primär  $\text{SeO}$  gebildet wurde. Dieses scheint aber derart instabil zu sein, daß selbst der kurze Weg bis zur Falle, der bei den hohen Strömungsgeschwindigkeiten in etwa  $10^{-2}$  Sekunden zurückgelegt wird, ausreicht, daß alles  $\text{SeO}$  bis dahin in  $\text{Se}$  und  $\text{SeO}_2$  umgesetzt ist. Da weitere Versuche zur Darstellung von  $\text{SeO}$  keinen Erfolg mehr versprochen, wurde die Untersuchung abgebrochen. Die Versuche erlauben jedoch den Schluß, daß ein bei Zimmertemperatur beständiges Selenmonoxyd nicht existenzfähig zu sein scheint.

#### Zusammenfassung

Es wird über einige negativ verlaufene Versuche zur Darstellung von Selenmonoxyd berichtet und der Schluß aus ihnen gezogen, daß diese Verbindung bei Zimmertemperatur nicht existenzfähig zu sein scheint.

**Königsberg i. Pr.,** *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juli 1937.

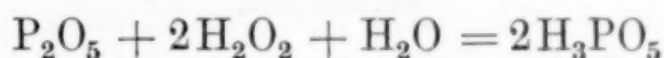


## Versuche zur Darstellung von Phosphorperoxyd

Von PETER W. SCHENK und HILDEGARD REHAAG

Mit einer Abbildung im Text

Nachdem es durch eine Reihe neuerer Untersuchungen<sup>1)</sup> gelungen ist, eine Stickstoffverbindung der Formel  $\text{NO}_3$  kennenzulernen und seine Eigenschaften zu studieren, tauchte naturgemäß auch die Frage nach der Existenz einer analogen Verbindung beim Phosphor auf. Diese Frage nach der Existenz eines Peroxyds des Phosphors wurde besonders auch im Hinblick auf die von J. SCHMIDLIN und R. MASSINI<sup>2)</sup> dargestellten und von J. D'ANS und W. FRIEDRICH<sup>3)</sup>, sowie F. FICHTER und I. MÜLLER<sup>4)</sup> untersuchten Persäuren des Phosphors nahegelegt. Es gelang diesen Autoren durch Einwirkung von 30%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf  $\text{P}_2\text{O}_5$  nach der Gleichung



eine Säure zu erhalten, die sich als noch stärkeres Oxydationsmittel als die analoge Sulfomonopersäure erwies. Mit Silbernitrat gibt diese Säure eine erst dunkle dann rasch weiß werdende Fällung, die schließlich unter Sauerstoffentwicklung in das gelbe Silbersalz der Orthophosphorsäure übergeht. Anilin wird durch diese Säure rasch zu Nitrosobenzol und Nitrobenzol oxydiert. Manganosalze zeigen schon nach kurzem Stehen in der Kälte die violette Farbe der Permangansäure. Auch mit Pyrophosphorsäure statt  $\text{P}_2\text{O}_5$  erhält man diese Säure nach  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_3\text{PO}_5 + \text{H}_3\text{PO}_4$ , daneben entsteht aber nach  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$  noch ein gemischtes Anhydrid der Phosphomonopersäure und der Orthophosphorsäure, das als Peroxyphosphorsäure bezeichnet wurde. Beide Säuren lassen sich durch ihr Verhalten gegen Jodkali unterscheiden. Die erstere scheidet sofort Jod aus, während die letztere dies erst im Verlaufe längerer Zeit tut. Im übrigen gehen beide Säuren langsam ineinander über,

<sup>1)</sup> H. J. SCHUMACHER u. J. SPRENGER, Z. phys. Chem. Abt. A. **136** (1928), 77; R. SCHWARZ u. H. ACHENBACH, Ber. **68** (1935), 343.

<sup>2)</sup> J. SCHMIDLIN u. R. MASSINI, Ber. **43** (1910), 1162, 1170.

<sup>3)</sup> J. D'ANS u. W. FRIEDRICH, Ber. **43** (1910), 1880.

<sup>4)</sup> F. FICHTER u. I. MÜLLER, Helv. chim. Act. **1** (1918), 297.

derart, daß in saurer Lösung die Phosphomonopersäure, in alkalischer dagegen Peroxyphosphorsäure stabil ist. Durch elektrolytische Oxydation von Phosphorsäure kann man keine Persäuren erhalten, wohl aber Perphosphate durch entsprechende Behandlung von Phosphaten. Die Trennung von Phosphat und Perphosphat ist mit Magnesiamischung möglich, da Perphosphat nicht gefällt wird. Ebenso, wie der Perschwefelsäure ein Anhydrid der Formel  $S_2O_7$  zugrunde liegt, konnte man erwarten, daß zur Peroxyphosphorsäure ein Peroxyd der Formel  $P_2O_6$  existiere, das wiederum in formaler Analogie zum  $NO_3$  stehen würde. Zu seiner Darstellung wurde das schon wiederholt mit Erfolg herangezogene Hilfsmittel der elektrischen Entladungen bei niedrigen Drucken benutzt. Über die ersten erfolgversprechenden Vorversuche, die gemeinsam mit H. PLATZ ausgeführt wurden, ist bereits kurz berichtet worden<sup>1)</sup>. Es wurde ein Gemisch von Sauerstoff und Phosphorpentoxyddampf durch ein heißes Entladungsrohr geblasen bei etwa 1 mm Druck, und an einer gekühlten Stelle hinter dem Entladungsrohr schied sich ein violetter Körper ab, dessen wäßrige Lösung Jod aus Jodkali in Freiheit setzte.

#### Versuchsteil

Die nach einer großen Zahl von Vorversuchen für die endgültigen Versuche benutzte Apparatur ist in der nebenstehenden Abbildung wiedergegeben. Elektrolytisch aus KOH an Ni-Elektroden ent-

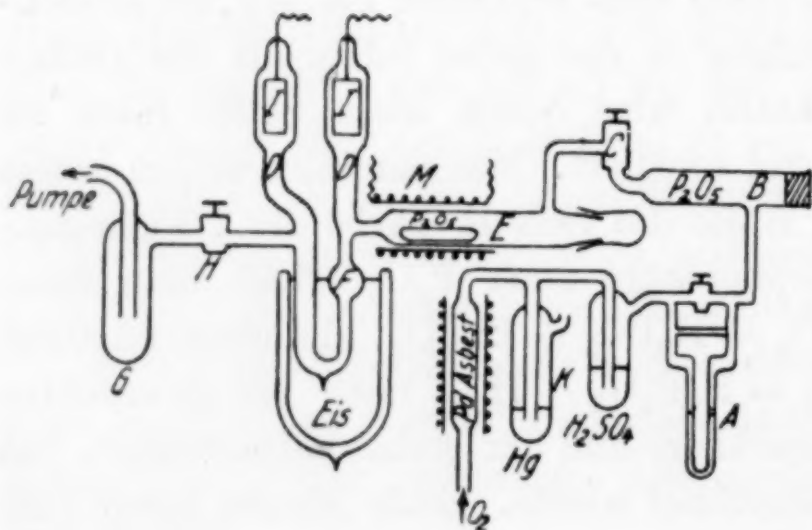


Abb. 1

wickelter Sauerstoff wird über warmem Pd-Asbest von  $H_2$ -Spuren befreit, mit  $H_2SO_4$  vorgetrocknet und strömt über einen Strömungsmesser  $A$  und ein Rohr mit  $P_2O_5$   $B$  durch ein Feinreguliertventil  $C$  in einen seitlichen Ansatz  $E$  des Entladungsrohrs  $D$ . Hier belädt er sich mit  $P_2O_5$ -Dampf, ehe er in den

Entladungsraum eintritt. Dieser ist etwa 3–5 cm von der Eintrittsstelle kugelförmig erweitert (die Kugel  $F$  hat etwa 20 mm Durchmesser). Bis zur Höhe der Kugel wird mit Eiswasser gekühlt. Durch den Hahn  $H$  wird über eine mit flüssiger Luft

<sup>1)</sup> P. W. SCHENK u. H. PLATZ, Naturwiss. 24 (1936), 651.



gekühlte Falle *G* mit einer sehr kräftig wirkenden Wälzpumpe nach GAEDE evakuiert. Die Elektroden *I* sind aus Al-Blech gefertigt und die ganze Apparatur besteht aus gewöhnlichem Thüringer Glas. Nach jedem Versuch wird die Kugel herausgesprengt und der Inhalt untersucht. Die Versuche und insbesondere die systematische Variation der Bedingungen wurde besonders dadurch erschwert, daß das Glas durch den gleichzeitigen Angriff des heißen  $P_2O_5$ -Dampfes und der elektrischen Entladungen außerordentlich rasch korrodiert wurde. Jedenfalls hielt keine Apparatur mehr als einen Versuch aus. Nach jedem Versuch mußte der ganze Teil, der dem gleichzeitigen Angriff von  $P_2O_5$  und elektrischen Entladungen ausgesetzt war, völlig erneuert werden. Auch Jenaglas erwies sich nicht als resistenter. Die Versuche wurden so vorgenommen, daß erst möglichst rasch das mit  $P_2O_5$  gefüllte Schiffchen in *E* eingeführt wurde, dann evakuierte man durch *H* und ließ durch *C* Sauerstoff einströmen. Da der Elektrolyseur ununterbrochen in Tätigkeit blieb, wobei der Überschuß durch *K* abströmte, war der Sauerstoff völlig rein. Nun setzte man die Entladung in Tätigkeit — als Stromquelle diente ein Transformator mit einem Übersetzungsverhältnis 220/5000 — und begann das  $P_2O_5$  langsam anzuheizen mit Hilfe des übergeschobenen elektrischen Ofens *M*. Gleichzeitig wurde die Kugel in der gezeichneten Weise gekühlt. An dem Umschlag des rötlichen Leuchtens des Sauerstoffs in der Entladung in ein helles weißes Leuchten war der Beginn des Übersublimierens des Phosphorperoxyds zu erkennen. Alsbald schied sich auch eine violette Substanz in der Kugel *F* ab. In den meisten Fällen mußte der Versuch wegen Springens der Apparatur vorzeitig abgebrochen werden. In allen anderen Fällen wurde er so lange fortgesetzt, bis alles  $P_2O_5$  übersublimiert war, erkennbar daran, daß das weiße Leuchten des Entladungsraums wieder in Rot umschlug. Nun wurde die Apparatur mit  $O_2$  gefüllt und die Kugel aus dem Entladungsrohr herausgesprengt. Die Analyse wurde dann so vorgenommen, daß nach Wägung der Kugel diese in KJ-Lösung geworfen und das ausgeschiedene Jod nach längerem Stehen mit Thiosulfat titriert wurde. Schließlich wog man die Glasscherben der Kugel zurück und berechnete die Ergebnisse unter der Annahme, der oxydierende Sauerstoff sei in Form von  $P_2O_6$  gebunden gewesen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

In allen Fällen wurde mit einer Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs von  $7 \text{ cm}^3/\text{Min.}$  gearbeitet. Wenn auch die einzelnen Werte stark voneinander abweichen, was darin begründet liegt, daß

Tabelle 1

Nr.	MA	T	D	%	Nr.	MA	T	D	%
1	150	220 $\pm$ 10°	25'	2,5	7	150	160 $\pm$ 10°	120'	4,2
2	150	200 $\pm$ 5°	40'	3,5	8	150	150 $\pm$ 10°	180'	2,4
3	150	180 $\pm$ 5°	15'	2,8	9	150	170 $\pm$ 5°	60'	5,5
4	150	175 $\pm$ 5°	30'	2,6	10	200	220 $\pm$ 10°	30'	1,7
5	150	155 $\pm$ 15°	80'	3,5	11	200	170 $\pm$ 10°	75'	2,9
6	150	160 $\pm$ 10°	30'	2,2	12	300	170 $\pm$ 5°	20'	1,7

jeder Versuch mit einer anderen Apparatur ausgeführt wurde, läßt sich doch erkennen, daß die günstigsten Ausbeuten erzielt werden, wenn die in der 3. Spalte gegebene Temperatur  $T$  des Ofens  $M$ , in dem das  $P_2O_5$  verdampft wird, niedrig liegt, d. h. wenn mit möglichst kleinem  $P_2O_5$ -Druck gearbeitet wird. Die Abhängigkeit von der Entladungsstromstärke zeigen die Versuche 9, 11 und 12, die klar erkennen lassen, daß es zweckmäßig ist, mit kleinen Stromstärken zu arbeiten. Mit noch niedrigeren Stromstärken zu arbeiten erwies sich als unzweckmäßig, weil das Entladungsrohr dann nicht heiß genug wird und zusätzliche Heizung oder Wärmeisolation wieder andere Komplikationen mit sich bringt. Schließlich sind noch in Tabelle 2

Tabelle 2

Nr.	MA	T	O <sub>2</sub>	D	%	Nr.	MA	T	O <sub>2</sub>	D	%
13	150	190 $\pm$ 10°	1	50'	1,4	16	150	170 $\pm$ 5°	7	60'	5,7
14	150	200 $\pm$ 10°	16	20'	2,2	17	150	170 $\pm$ 5°	16	60'	4,2
15	150	200 $\pm$ 5°	7	40'	3,5	18	150	170 $\pm$ 5°	14	30'	1,8

einige Versuche gegeben, bei denen die Strömungsgeschwindigkeit (4. Spalte in cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>/Min.) variiert wurde. Sie lassen erkennen, daß die bei den bisher genannten Versuchen benutzte Strömungsgeschwindigkeit von 7 cm<sup>3</sup>/Min. die günstigste ist. Aus ihr läßt sich auch das Verhältnis von  $P_2O_5$  zu Sauerstoff in der Entladung annähernd abschätzen. Es beträgt bei einer durchschnittlichen Versuchsdauer von 1 Stunde, in der 420 cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> das Entladungsrohr durchströmten, etwa 1 : 20, da etwa 300 mg  $P_2O_5$  übersublimieren, die im Gaszustand unter der Annahme, daß sie dann als  $P_4O_{10}$  vorliegen, einen Raum von 24 cm<sup>3</sup> einnehmen. Das Verhältnis der Partialdrucke ist dann annähernd 1 : 20, oder auf 1  $P_2O_5$  kommen 10 O<sub>2</sub>. Nachdem so die günstigsten Entstehungsbedingungen studiert worden waren, untersuchten wir die Stabilität der Verbindung. Sie wurde zu diesem Zwecke möglichst rasch in ein mit einem Schliff versehenes knieförmig gebogenes Jenaer Glasrohr gebracht, das mit einem Schliff verschlossen werden konnte,



an dem sich ein Manometer sowie ein Hahn, durch den das ganze evakuiert werden konnte, befand. Das Volumen der ganzen Apparatur war zuvor genau ermittelt worden. Nun wurde evakuiert und das Jenaer Rohr in einem Ölbad langsam erwärmt. Sobald die Temperatur bis auf  $130^{\circ}$  gestiegen war, begann das Manometer zu steigen und gleichzeitig entfärbte sich die Substanz. Um völlige Zersetzung zu erhalten wurde schließlich erhitzt, bis das  $P_2O_5$  zu sublimieren anfang. Daß das entwickelte Gas Sauerstoff war, wurde mit Hilfe eines eingebrachten Kupferbleches, das von außen erhitzt wurde, an der Dunkelfärbung desselben unter gleichzeitiger Abnahme des Druckes in der Apparatur nachgewiesen. Da das Volumen der Apparatur bekannt war, ließ sich auch das Verhältnis von abgegebenem Sauerstoff zu  $P_2O_5$  ermitteln, wenn die Apparatur zum Schluß ausgespült und die Phosphorsäure durch Titration ermittelt wurde. Die nächste Tabelle 3 gibt einige typische Versuche.

Tabelle 3

Nr.	% Gehalt aus	
	$O_2$	$J_2$
4	2,4	2,6
9	5,5	5,8
17	4,6	4,2

Die Übereinstimmung der so gefundenen Werte mit denen aus der Jodausscheidung — es wurde ein Teil der Substanz nach der ersten, ein Teil nach der eben genannten Methode bestimmt — ist nicht sehr gut. Die Abweichungen liegen aber darin begründet, daß die in der Kugel abgeschiedene Substanz nicht homogen, sondern, wie man schon äußerlich sieht, aus ungleichartigen Teilen zusammengesetzt ist. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache erscheint die Übereinstimmung befriedigend.

Ehe nun auf die Eigenschaften der Substanz eingegangen wird, sollen noch einige andere Versuche Erwähnung finden. Wir konnten nämlich in besonderen Versuchen feststellen, daß die violette sauerstoffabspaltende oxydierende Substanz auch dann entsteht, wenn nur  $P_2O_5$  durch das Entladungsrohr ohne Sauerstoff sublimiert wird. Die Ausbeute ist dann allerdings kleiner. In diesem Falle entsteht nebenher aber noch Phosphor bzw. ein niederes entzündliches Oxyd, wie eine Flammenerscheinung beim Öffnen der Apparatur zu erkennen gab. In einem weiteren Versuch, bei dem statt Sauerstoff gewöhn-

liches Bombenargon durchgeblasen wurde, zeigte sich zunächst eine merkwürdige Erscheinung. Die Analysen ergaben nämlich einen überaus hohen scheinbaren Gehalt an  $P_2O_5$  (Jodmethode 38%, Gasentwicklung etwa die Hälfte). Dem äußeren Aussehen nach erschien das Produkt jedoch nicht anders als die bisher gewonnenen. Die qualitative Untersuchung der Lösung des Produktes in Wasser zeigte jedoch, daß hier eine andere Substanz neben dem violetten Körper vorlag. Wir erhielten z. B. keine der für Peroxyphosphorsäuren typischen Reaktionen und mit Anilin einen roten Farbstoff. Offenbar hat also der im Bombenargon vorliegende Stickstoff Komplikationen verursacht. Ob irgendeine gemischte Phosphorstickstoffverbindung vielleicht unbekannter Zusammensetzung entstanden ist, oder welcher Art sonst die gebildete Substanz war, konnte nicht ermittelt werden.

#### Reaktionen und Eigenschaften des violetten Körpers

Bei einem Gehalt von etwa 5—6% ist die Substanz kräftig dunkelviolett gefärbt. Die Zersetzungstemperatur liegt, wie oben erwähnt, bei etwa 130°. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist aber bei dieser Temperatur noch ziemlich gering und etwa proportional der Menge des jeweils vorhandenen Peroxyds. Das Verschwinden der Färbung beim Erwärmen geht etwas rascher als die Gasabgabe. Die wäßrige Lösung der Substanz macht, wie schon erwähnt, im Laufe mehrerer Stunden die dem Sauerstoffgehalt (Überschuß über  $P_2O_5$ ) entsprechende Menge Jod aus KJ-Lösung frei. Mit Titanylsulfat tritt keine Gelbfärbung ein. In salzsaurer Lösung wird Anilin in der Kälte erst zu Nitrosobenzol und nach längerem Stehen zu Nitrobenzol oxydiert.  $MnSO_4$ -Lösung wird beim Erwärmen mit der Lösung sofort, in der Kälte nach einigem Stehen violett. Zur Prüfung der Reaktion der Lösung gegen  $AgNO_3$ -Lösung wurde erst mit Magnesia-mischung die überschüssige Phosphorsäure gefällt und dann nach dem Entfernen des Ammoniaks mit NaOH wurde nach dem Neutralisieren  $AgNO_3$  zugesetzt. Nun erfolgte eine erst dunkle Fällung, die über Weiß in Gelb überging. In einem weiteren Versuche konnte gezeigt werden, daß die violette Substanz im Gegensatz zu  $P_2O_5$  in Chloroform völlig unlöslich ist. Sie wurde deshalb in einem besonderen Versuch mit absolut trockenem Chloroform 24 Stunden im Soxhlet-apparat extrahiert. Die Chloroformlösung zeigte keinerlei oxydierende Eigenschaften. Dagegen zeigte die Analyse der ungelösten Substanz, nachdem alles Chloroform durch Abpumpen entfernt war, nun einen Gehalt von 11%  $P_2O_5$ , während die Substanz vor der Extraktion,

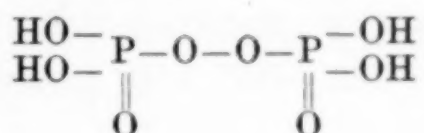


wie die Analyse einer Probe zeigte, nur 3—4% enthalten hatte. Die Extraktionsmethode mit Chloroform scheint somit einen Weg zu eröffnen, auf dem sich verhältnismäßig reichhaltige Präparate gewinnen lassen. Was zuletzt noch die Beständigkeit der Präparate angeht, so scheinen diese unter Feuchtigkeitsausschluß recht haltbar zu sein. Jedenfalls besitzen wir ein Präparat, das seit einigen Monaten fast unverändert zu sein scheint.

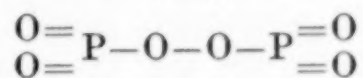
## Diskussion der Versuchsergebnisse

Da die neue Substanz sich durch einen höheren Gehalt an Sauerstoff vom Phosphorpentoxyd unterscheidet, der auch relativ leicht abgegeben wird, erscheint es gerechtfertigt, diesen als peroxydisch gebunden anzusehen. Da die wäßrige Lösung der Substanz sich als Lösung von Peroxyphosphorsäure  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$  erweist, erscheint es gerechtfertigt, die neue Substanz als ihr Anhydrid  $\text{P}_2\text{O}_6$  anzusprechen. Gegen diese Annahme spricht auch nicht, daß neben der Peroxyphosphorsäure Phosphomopersäure vorliegt, da ja die Peroxysäure in die Monosäure in saurer Lösung übergeht nach  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_5 + \text{H}_3\text{PO}_4$ .

Da der Peroxyphosphorsäure die Konstitutionsformel



zuerteilt wird, hat man ihrem Anhydrid wohl die Formel



zuzuerkennen.

Auf eine gewisse Schwierigkeit muß dabei noch eingegangen werden: das ist die Farbe. Eigentlich ist ja kein Grund einzusehen, weshalb eine so durchaus abgesättigte Verbindung gefärbt sein soll. Wir haben deshalb verschiedentlich vermutet, daß die Färbung vielleicht durch Spuren violetten Phosphors hervorgerufen sei, da andere Verunreinigungen außer solchen aus dem Glas und den Al-Elektroden ausscheiden. Die Eigenschaften scheinen aber nicht dafür zu sprechen, da sich einmal der Gehalt der Substanz ganz gut aus der Färbung schätzen läßt und andererseits auch bei der Zersetzung die Färbung, zwar etwas früher als die Gasentwicklung einsetzt, verschwindet.

## Zusammenfassung

In Fortsetzung früherer Versuche wird gezeigt, daß bei der Einwirkung von elektrischen Entladungen auf Phosphorpentoxyddampf,

besonders im Gemisch mit Sauerstoff, eine sauerstoffreiche Phosphorverbindung entsteht, die stark oxydierende Eigenschaften zeigt.

Die Lösung dieser Substanz in Wasser erweist sich als Peroxyphosphorsäure, weshalb der Substanz die Formel  $P_2O_6$  zugeschrieben wird.

Die Eigenschaften dieser Substanz, die direkt in der Entladung mit einem Gehalt bis zu 6% gewonnen werden kann, werden beschrieben.

Herrn Prof. Dr. R. SCHWARZ danken wir für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung mit Apparaten.

**Königsberg i. Pr.,** *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juli 1937.



## Über die Dampfdrucke des Kampfers

Von J. H. DE WILDE

Mit einer Abbildung im Text

Es wurde die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes von kristallisiertem und flüssigem Kampfer gemessen.

Es wurde mittels der Gleichung

$$\ln p = -\frac{Q}{R T} + C$$

die molekulare Schmelzwärme beim Schmelzpunkt berechnet, wobei sich ergab, daß  $\log p$ , als Funktion von  $1000/T_{\text{abs.}}$  dargestellt, eine Gerade war. Hieraus geht hervor, daß die Verdampfungswärme praktisch temperaturunabhängig ist.

Mit Hilfe der VAN'T HOFF'schen Beziehung wurde die molekulare Gefrierpunktserniedrigung berechnet, welche bisher nicht genau bekannt war. [Die Literatur gibt 400—498<sup>1)</sup>.]

<sup>1)</sup> LANDOLT (4 th. edn. s. 556) gibt an 400, nach Daten von CAILLE, Compt. rend. 148 (1909), 1461; JOUNIAUX [Compt. rend. 158 (1914), 1579] berechnet 498, welche Zahl nach LE FÈVRE (Nature 126, 760) richtiger ist. LE FÈVRE gründet seine Meinung auf die Untersuchungen des Systems Kampfer-Phenol [LEGER, Bull. Soc. chim. France 4, 725; CAILLE, l. c.; WOOD u. SCOTT, Journ. chem. Soc. 97 (1910), 1573] und auf die molekulare Konstitution des Kampfers.

Die graphische Darstellung von WOOD u. SCOTT weist keinesfalls eindeutig darauf hin, daß die Gefrierpunktserniedrigung 498 ist.

Auch die Berechnungen JOUNIAUX' mit der Formel  $L_f = \frac{T_p}{E} (v_l - v_s) \frac{d p}{d t}$  ( $E$  ist das mechanische Wärmeäquivalent) waren nicht richtig [LE FÈVRE, Nature 127 (1931), 972]. Er benutzte die Gleichung von KIRCHHOF-DUPRÉ-RANKINE:  $\ln p = \frac{m}{T} + n \ln T + z$  und substituierte Daten von: RAMSAY u. YOUNG, Phil. Trans. 175 (1884), 45; ALLEN, Journ. chem. Soc. 77 (1910), 413; VANSTONE, Journ. chem. Soc. 97, 429, welche Daten aber unter sich nicht übereinstimmen. Auch der Wert der Dichte des flüssigen Kampfers war nicht richtig. Er benutzte in der Gleichung  $\Delta T = \frac{0,02 T^2}{L_f}$

$$L_f = 8,24 \quad \text{und} \quad T = 451,6.$$

Bei meinen Untersuchungen benutzte ich Kampfer, der zuerst zweimal aus 40% Äthylalkohol umkristallisiert, und danach dreimal im Hochvakuum sublimiert war, wobei immer die mittleren Fraktionen benutzt wurden. Die Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte zuletzt 179,5° C (korr.). Mit der Mittelfraktion wurde der Apparat (Abb. 1) durch Sublimation im Hochvakuum gefüllt.

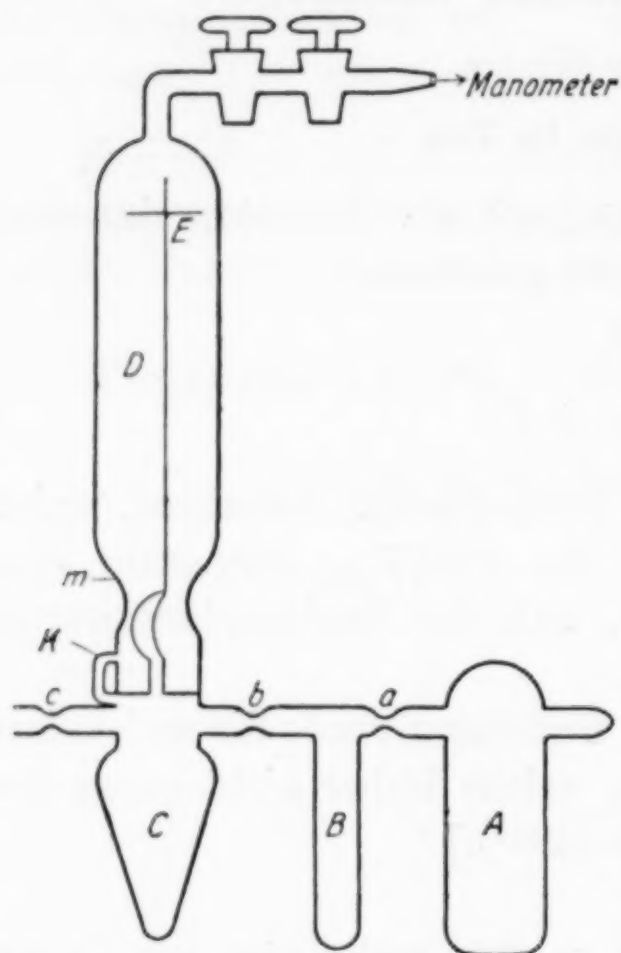


Abb. 1. [Aus P. J. VAN DER LEE, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 212]

In Abb. 1 ist *A* das Gefäß, worin sich die obengenannte Fraktion befand. Das Rohr mit der Kapillare *c* ist mit der Vakuumpumpe verbunden. Als die Nullstelle der Glasfenster *D* fixiert worden war, wurde die Brücke *K* durchgeschmolzen. Nachdem auch die Kapillare *c* abgeschmolzen war, konnte mit den Messungen angefangen werden.

Die Messungen wurden in einem intensiv gerührten Bade aus Olivenöl ausgeführt. Die Gleichgewichte der Kristalle mit Dampf und die der Flüssigkeit mit Dampf stellten sich sehr bald ein, so daß nach 3 Minuten der Druck konstant war.

Ein Teil des Kampfers wurde in das Gefäß *B* sublimiert und die Kapillare *b* darauf durchgeschmolzen. Die Dampfdruckmessungen ergaben dasselbe Resultat wie vorher. Der benutzte Kampfer war also rein.

Die Drucke in den Tabellen 1 und 2 sind in Millimeter Hg von 0° C angegeben. Die Temperatur in Grad abs. korr.

$$\text{Korr.-Formel: } \Delta T = 0,00015 \cdot t_2 - t_1 \cdot L.$$

Tabelle 1  
Dampfdrucke des kristallisierten Kampfers

$T^{\circ} K_{\text{korr.}}$	$p_{\text{gef. u. korr. mm}}$	$1000 : T$	$\log p \text{ in cm}$	$p_{\text{berechnet mm}}$
338,3	3,9	2,956	-0,4089	2,6
343,0	6,1	2,915	-0,2147	5,1
348,7	8,0	2,869	-0,0969	6,8
353,1	8,9	2,831	-0,0506	8,5
358,3	10,5	2,790	0,0212	10,9
362,0	14,0	2,761	0,1461	13,1
366,1	15,9	2,730	0,2014	15,8
368,3	17,0	2,714	0,2304	17,4



Tabelle 1 (Fortsetzung)

$T^{\circ} K_{\text{kor.}}$	$p_{\text{gef. u. kor. mm}}$	$1000 : T$	$\log p \text{ cm}$	$p_{\text{berechnet mm}}$
373,2	21,9	2,679	0,3404	21,5
375,7	23,9	2,662	0,3784	23,9
377,4	25,7	2,650	0,4199	25,7
378,3	27,3	2,643	0,4362	26,9
382,4	31,7	2,615	0,5011	31,2
383,5	32,7	2,608	0,5145	33,2
388,7	41,6	2,573	0,6196	41,2
390,2	42,8	2,564	0,6314	43,5
393,7	50,5	2,540	0,7033	50,4
398,9	61,6	2,506	0,7896	61,9
402,9	71,9	2,482	0,8549	71,8
404,1	74,5	2,474	0,8722	75,3
409,3	89,8	2,443	0,9533	91,1
414,0	108,4	2,415	1,0350	108,0
419,7	127,8	2,383	1,1065	131,3
424,0	152,3	2,358	1,1827	153,0
426,1	165,6	2,346	1,2191	164,6
429,0	182,1	2,330	1,2603	181,5
430,3	190,0	2,324	1,2787	188,4
431,2	196,2	2,319	1,2927	198,7
434,1	216,8	2,308	1,3360	217,6
436,3	231,6	2,292	1,3647	229,0
439,1	252,6	2,277	1,4024	251,0
441,4	272,7	2,265	1,4357	270,0
442,1	274,2	2,260	1,4380	278,4
444,3	295,1	2,250	1,4699	296,0
446,5	318,4	2,240	1,5029	314,5
446,9	321,1	2,238	1,5066	318,4
449,4	346,2	2,225	1,5393	344,8
450,8	359,7	2,218	1,5559	359,9
451,7	368,1	2,214	1,5660	368,6
452,6	379,3	2,210	1,5807	377,8
453,5	390,0	2,205	1,5911	389,5

In den Tabellen 1 und 2 sind die Werte  $p_{\text{ber.}}$  mit Hilfe der Gleichung:

$$\log p = - \frac{2652,1}{T} 52,1 + 7,4382$$

für die Sublimationskurve, mit Hilfe der Gleichung:

$$\log p = - \frac{2318,5}{T} + 6,7046$$

für die Dampfdruckkurve des flüssigen Kampfers berechnet.

Aus den beiden Gleichungen lassen sich die Verdampfungs- und Sublimationswärme berechnen zu:

$$Q_{\text{sg}} = 12,12; \quad Q_{\text{lg}} = 10,60;$$

daraus ergibt sich die Schmelzwärme zu 1,52.

Dieser Wert ist sehr klein. Die hohe Symmetrie des Kampfergitters bedingt eine große Entropie der festen Phase; also eine kleine Schmelzentropie.

Tabelle 2  
Dampfdrucke des flüssigen Kampfers

$T^{\circ} K_{\text{kor.}}$	$p_{\text{kor.}}$ mm	1000: $T$	log $p$ cm	$p_{\text{berechnet}}$ mm
451,2	368,1	2,214	1,5660	372,7
452,3	379,3	2,210	1,5807	380,5
453,3	390,0	2,206	1,5911	389,1
454,3	398,4	2,200	1,6003	401,7
455,4	408,3	2,196	1,6110	410,4
456,4	419,5	2,190	1,6227	422,8
459,5	456,1	2,176	1,6591	456,5
461,7	481,6	2,167	1,6827	478,9
464,7	514,1	2,152	1,7111	519,0
464,8	517,0	2,151	1,7135	520,7
466,7	544,1	2,143	1,7357	544,5
468,9	587,6	2,133	1,7691	576,7
471,9	619,5	2,120	1,7920	619,5
474,9	664,8	2,107	1,8227	663,8
477,1	699,2	2,096	1,8446	699,9
479,9	749,1	2,084	1,8745	746,4
484,2	817,8	2,073	1,9126	793,4
488,8	920,3	2,046	1,9639	913,3
494,0	1027,9	2,024	2,0119	1028
498,6	1143,4	2,006	2,0582	1138
499,0	1150,4	2,003	2,0608	1150
505,5	1290,8	1,978	2,1186	1290,8

Aus den Gleichungen folgt für den Tripelpunkt **453,2°** abs. und **385,8** mm. Aus der Formel  $\Delta T = \frac{0,02 T}{L_f}$  berechnet man als molekulare Gefrierpunktserniedrigung<sup>1)</sup>:

$$\Delta T = \mathbf{411,1}.$$

Aus meinen Bestimmungen folgt ferner als Siedepunkt **480,6°** abs.

Was die Dampfspannungen des Kampfers selbst betrifft, so sind die Daten ALLENS (l. c.) und DATINS [Ann. Phys. (9) **5**, 218 (1916)] nicht gut mit den meinigen vergleichbar, da sie nur bis 9 mm gehen. Die Meßreihen von RAMSAY und YOUNGS (l. c.) und STEZNER (Diss. Erlangen 1901) zeigen höhere Drucke für die Sublimationslinie, aber niedrigere für die Dampfdrucklinie der Flüssigkeit als ich fand. VANSTONE (l. c.) bestimmte einige Sublimationsdrucke, die niedriger sind als die von mir bestimmten.

Zum Schluß möchte ich Herrn Professor Dr. A. SMITS herzlichst danken für seine wertvollen Anregungen.

<sup>1)</sup> JOUNIAUX benutzte als  $L_f$  8,23 ( $\Delta T = 497$ ); EFREMON benutzte als  $L_f$  8,39; FRANDSEN benutzte als  $L_f$  10,74 0,40; ich fand 10,00.

**Amsterdam**, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität, Mai 1937.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1937.



## Über die Größe der Wasserstoffblasen aus Aluminium in Salzsäure

Von E. JENCKEL und H. HAMMES

Mit 9 Abbildungen im Text

Löst man Aluminium in Salzsäure, die kleine Mengen organischer Basen, sogenannter Sparbeizen oder Gifte, enthält, so wird die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung mehr oder minder stark herabgesetzt. Ferner beobachtet man, daß die in gifthaltiger Salzsäure entstehenden Blasen kleiner sind als die in giftfreier Säure entstehenden<sup>1)</sup>. Während die Hemmung der Wasserstoffentwicklung durch Sparbeizen öfter untersucht ist, war über das Kleinerwerden der Blasen bislang nichts Näheres bekannt.

Es wurde daher, worüber in folgendem berichtet wird, die Abhängigkeit der mittleren Blasengröße von der Art und Konzentration des Giftes sowie die Größenverteilung der gleichzeitig entwickelten Blasen bestimmt. Die Blasen wurden aus Aluminium in piperidin-,  $\beta$ -naphthochinolin- und acridinhaltiger Salzsäure entwickelt. Jedoch hängt die Blasengröße nicht unmittelbar mit der Sparbeizenwirkung, sondern mit der Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung zusammen. Es zeigte sich nämlich, daß auch in giftfreier Salzsäure kleinere Blasen entstehen können, z. B. während der Induktionsperiode, in verdünnter Säure und bei elektrolytischer Entwicklung mit abnehmender Stromstärke.

### Meßverfahren

Die entwickelten Gasblasen wurden unter einer waagerechten Glasplatte *G* aufgefangen und mikroskopisch photographiert. Auf dem photographischen Bild läßt sich der Blasendurchmesser leicht ausmessen. Abb. 1 gibt die Anordnung mit ihren Einzelheiten wieder. In einer Wanne *W* befand sich die Salzsäure. Das Aluminiumblech *A* war auf dem rechtwinklig gebogenen Glasstab *S* mit Bienenwachs so festgekittet, daß nur die Oberfläche von  $8 \times 8$  mm dem Angriff der Säure ausgesetzt war. Das Aluminiumplättchen wurde

<sup>1)</sup> E. JENCKEL u. E. BRÄUCKER, Z. anorg. u. allg. Chem. **221** (1935) 255.

24—25 mm unter der Flüssigkeitsoberfläche gehalten. Durch Schwenken des Glasstabes *S* wurde das Aluminium unter der Glasplatte durchgeführt. Diese Bewegung mußte einigermaßen gleichmäßig ausgeführt werden. Denn durch sehr schnelles oder ruckartiges Schwenken wurden die Gasblasen kleiner, weil sie vorzeitig

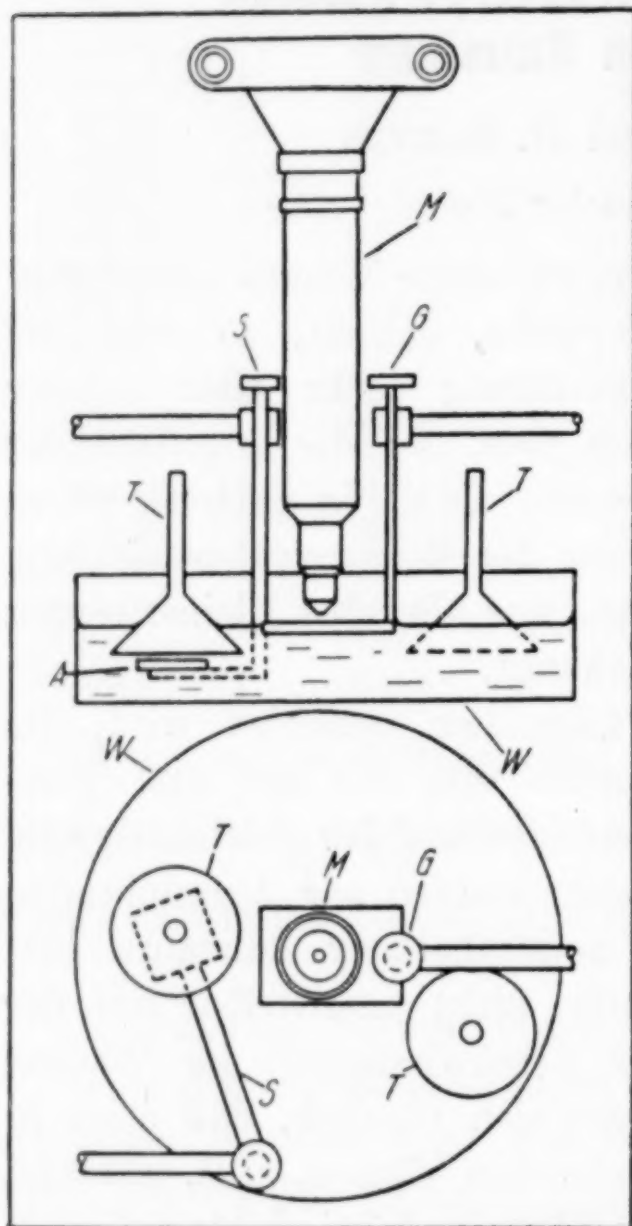


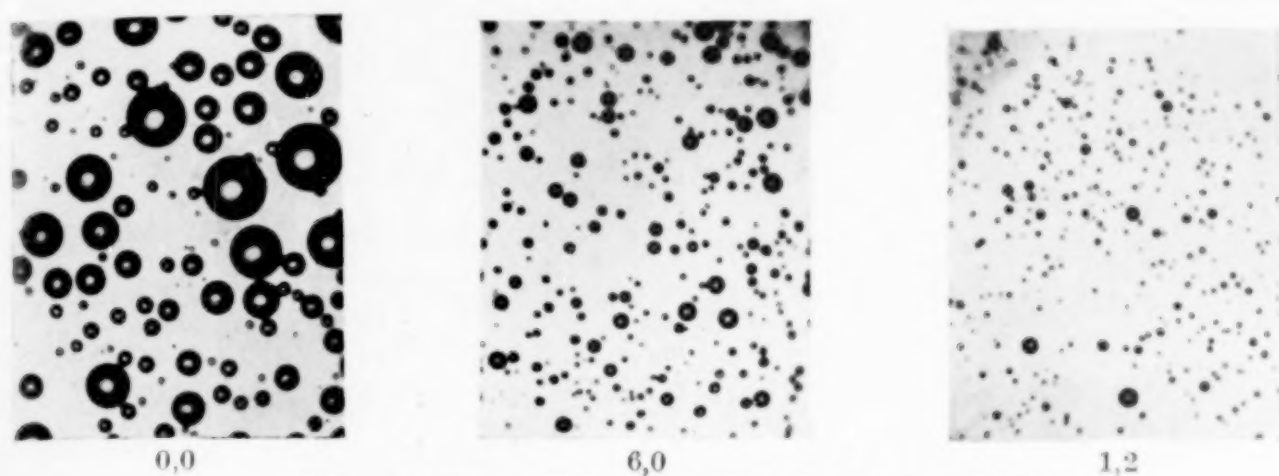
Abb. 1

vom Aluminium losgerissen wurden. Das Mikroskop *M* mit aufgesetzter Kamera (Mifilmka von Leitz) gestattete das Bild der Blase mit etwa 10facher Vergrößerung festzuhalten. Für jede Versuchsreihe wurde das Aluminiumplättchen, das aus dem schon früher verwandten Material bestand, erneuert. Nachdem das Aluminium unter der Glasplatte durchgeführt worden war, blieb es in der übrigen Zeit unter einem der beiden Trichter *T*, die die Wasserstoffblasen aus der Säure entfernten, so daß sie nicht in der Lösung umherwirbeln konnten. Die verschiedenen Giftgehalte wurden durch Zu- und Abpipettieren eingestellt, wobei das Aluminiumplättchen dauernd in der Lösung blieb. Damit sich die richtige Wasserstoffentwicklung sicher einstellte, wurde etwa 20 Minuten bis zum Photographieren gewartet.

Zur Messung der elektrolytisch abgeschiedenen Blasen blieb die Anordnung in der Hauptsache dieselbe. Die Aluminium- und Platinelektroden waren bis auf eine freie Fläche von  $8 \times 12,5 \text{ mm} = 1 \text{ cm}^2$  mit Bienenwachs abgedeckt. Das blanke Platinblech mußte zuvor ausgeglüht werden, um wiederholbare Ergebnisse zu erhalten. Versuche mit einer Silberelektrode waren nicht wiederholbar. Als Anode wurde eine Aluminiumelektrode benutzt, die, von einer Dialysierhülse umgeben, in derselben Schale hing wie die Kathode. Da der Kathodenraum recht groß war und die Versuche in kurzer Zeit beendet waren, war eine Beeinflussung der Versuchsergebnisse



durch dialysiertes Aluminiumchlorid nicht zu befürchten. Die gewöhnliche Anordnung einer Platin-Wasserstoffanode, die über einem Heber mit dem Kathodenraum verbunden ist, bewährte sich wegen der Größe des inneren Widerstandes und der unvollkommenen Reduktion des Chlors nicht.



Millimol/Liter  $\beta$ -Naphthochinolin in 3 n-HCl  
Abb. 2. Aufnahmen von Blasen,  
die bei der Auflösung von Aluminium entstehen

Für jede Einzelbestimmung wurden 5 Aufnahmen gemacht. Diese 5 Aufnahmen enthielten bei großem mittleren Durchmesser etwa 200—300 Blasen, bei kleinerem bedeutend mehr, von denen jedoch nie mehr als 400—450 ausgemessen wurden. Als Beispiel sind in Abb. 2 Aufnahmen angeführt, die unter verschiedenen Bedingungen entwickelte Blasen zeigen. Die auf dem Film festgehaltenen Blasen wurden mit einem Komparator von ebenfalls etwa 10facher Vergrößerung zu Gruppen von 0—1, 1—2, 2—3, ... Skalenteilen Durchmesser geordnet (1 Skalenteil = 0,00926 mm).

Die Anzahl der Blasen jeder Gruppe wurde bestimmt. Unter dem mittleren Durchmesser  $\delta_m$  ist der Mittelwert aller Blasen eines Versuchs verstanden. Ebenso erhält man das mittlere Volumen  $\varphi_m$  als Mittelwert über die einzelnen Volumina jeder Blase. Diese Werte sind für kleine Blasen genauer als für große, weil letztere ungleichmäßiger verteilt sind. Die Durchmesserwerte sind genauer

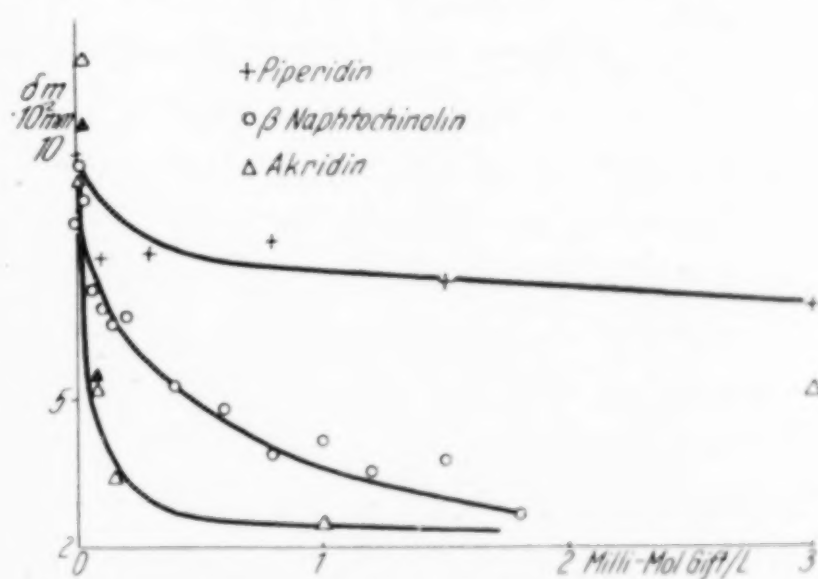


Abb. 3. Mittlerer Durchmesser  $\delta_m$   
in Abhängigkeit von der Giftkonzentration

als die Volumwerte, weil das Volumen der verhältnismäßig wenigen großen Blasen beim Mitteln viel stärker ins Gewicht fällt als der Durchmesser. Die durch den hydrostatischen Druck hervorgerufene Abplattung der unter der Glasplatte haftenden Blasen wurde nicht berücksichtigt, wodurch die Durchmesser und Volumina für die größeren Blasen etwas zu groß ausgefallen sein können.

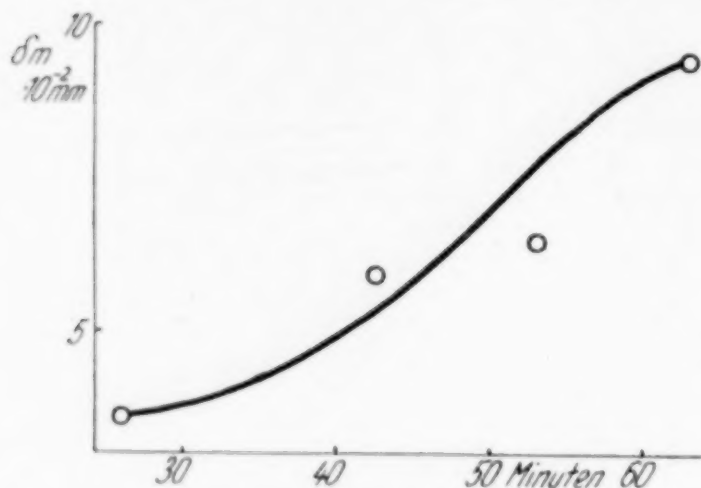


Abb. 4. Mittlerer Durchmesser während der Induktionsperiode

Die Wiederholbarkeit der Blasengröße läßt sich an den Messungen in giftfreier Säure beurteilen, die für die 3 Versuchsreihen (Abb. 3) zwischen  $\delta_m = 9,9$  und  $8,5 \cdot 10^{-2}$  mm liegen, in guter Übereinstimmung mit dem Endwert der Abb. 4 von  $9,4 \cdot 10^{-2}$  mm. Zur weiteren Kontrolle wurde die Giftkonzentration bei der Versuchsreihe mit Acridin zunächst bis 3 mMol erhöht und dann

durch Zufügen von 3 n-Salzsäure wieder auf 0,08 und 0,02 mMol Gift pro Liter erniedrigt. Die entsprechenden mittleren Durchmesser (in Abb. 3 voll ausgezeichnet) unterscheiden sich um 4 bzw. 11%.

#### Mittlerer Durchmesser und mittleres Volumen der Blasen

##### a) in gifthaltiger 3 n-Salzsäure

Aus Abb. 3 ist die Abnahme des mittleren Blasendurchmessers  $\delta_m$  mit wachsendem Gehalt der drei Gifte Piperidin,  $\beta$ -Naphthochinolin und Acridin zu ersehen. Mit steigender Giftkonzentration nimmt  $\delta_m$  zunächst stark, dann viel weniger stark ab, um schließlich fast konstant zu werden. Bei gleicher molarer Giftkonzentration wird die Blasengröße durch Acridin sehr stark, durch  $\beta$ -Naphthochinolin weniger stark und durch Piperidin nur wenig vermindert. In derselben Reihenfolge hemmen diese Gifte die Entwicklung des Wasserstoffs<sup>1)</sup> (vgl. die gestrichelten Kurven der Abb. 7). Aus 3 n-Salzsäure mit 3 mMol Acridin/Liter entwickeln sich größere Blasen als von 1 mMol Acridin (Abb. 3), obwohl die Entwicklungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs weiter abgenommen hat. Das dürfte auf eine am Aluminium abgeschiedene makroskopisch sichtbare Schicht des Giftes zurückzuführen sein<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> E. JENCKEL u. F. WOLTMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **233** (1937), 233.



### b) In giftfreier Salzsäure

Nach den obigen Ergebnissen könnte es scheinen, als ob die Verkleinerung des Blasendurchmessers auf einer spezifischen Wirkung des Giftes beruhe. Das trifft jedoch nicht zu. Auch in giftfreier Salzsäure wurden die Blasen kleiner gefunden, sobald die entwickelten Wasserstoffmengen kleiner wurden. Das ist der Fall während der Induktionsperiode, bei der Auflösung in schwächeren Säuren und bei der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung mit abnehmender Stromstärke.

1. Während der Induktionsperiode nimmt der mittlere Blasendurchmesser  $\delta_m$ , wie Abb. 4 zeigt, zu. In demselben Maße dürfte auch die Wasserstoffentwicklung  $d v/d z$  ansteigen.

2. Ganz entsprechend nimmt  $\delta_m$  ab, wenn die Konzentration der Salzsäure abnimmt. An Stelle der Abnahme von  $\delta_m$  gibt die ausgezogene Kurve der Abb. 5 die Abnahme des mittleren Volumens  $\varphi_m$  wieder. Die damit verbundene Verminderung der

Entwicklungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs ist nach den von CENTNERSZWER<sup>1)</sup> angegebenen Werten für 99%iges Aluminium, das sich etwa gleich schnell auflöst wie das unsere, in die Abb. 5 gestrichelt ein-

getragen. Beide Werte sind in Prozenten derjenigen in 3 n-Säure ausgedrückt. In dieser Versuchsreihe war der mittlere Blasendurchmesser und besonders das Volumen in 3 n-Säure größer,  $\delta_m = 10,4$  statt  $9,4 \cdot 10^{-2}$  mm und  $\varphi_m = 16,5 \cdot 10^{-4}$  statt  $10,4 \cdot 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>, ohne daß ein Grund hierfür angegeben werden könnte.

3. Schließlich nimmt auch die Größe der elektrolytisch entwickelten Blasen ab, wenn der Strom und damit die Entwicklungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs abnimmt. Abb. 6 (ausgezogene Kurven) zeigt das für  $\varphi_m$  an Blasen, die an Platin- und Aluminiumelektroden abgeschieden waren. Dem Strom von 172 mAmp./cm<sup>2</sup> entspricht die beobachtete<sup>2)</sup> freiwillige Wasserstoffentwicklung des

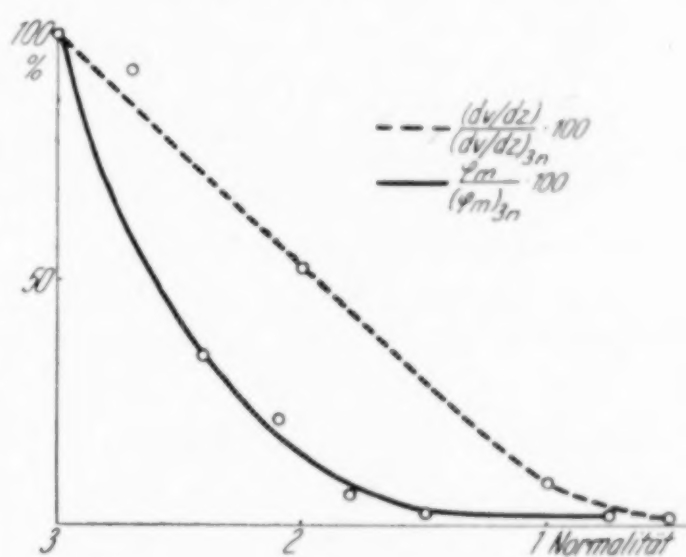


Abb. 5. Mittleres Blasenvolumen und Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration

<sup>1)</sup> M. CENTNERSZWER, Z. Elektrochem. 37 (1931), 598, Tab. 3.

<sup>2)</sup> E. JENCKEL u. E. BRÄUCKER, l. c.

Aluminiums in 3 n-Salzsäure von  $(dv/dz) = 2,4 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot 2 \text{ cm}^2$ . Ferner ist in Abb. 5 zum Vergleich  $\varphi_m$  strichpunktiert für Blasen eingetragen, die aus mit  $\beta$ -Naphthochinolin vergifteter Salzsäure bei gleicher Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung freiwillig entstehen. Es wurde z. B. bei 0,03 mMol/Liter  $\varphi_m = 8,47 \cdot 10^{-4} \text{ min}^3$  und früher  $dv/dz = 1,64 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot 2 \text{ cm}^2$  gefunden, welcher letzterer Wert einem Strom von 116,8 mAmp./cm<sup>2</sup> entspricht. Trotz

gleicher Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung sind die elektrolytisch entwickelten Blasen stets kleiner als die freiwillig entwickelten.

#### Die Anzahl der Blasen

Es liegt nahe, an Stelle des mittleren Blasendurchmessers das mittlere Blasenvolumen mit der Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung zu vergleichen. Zu diesem Zweck ist für die Versuche in gifthaltiger Säure in Abb. 7 in der ausgezogenen Kurve  $\varphi_m$  und in der gestrichelten  $dv/dz$  eingetragen, wobei beide Größen in Prozenten des in giftfreier Säure erhaltenen Wertes ausgedrückt sind. Die Werte sind der Arbeit von E. JENCKEL und

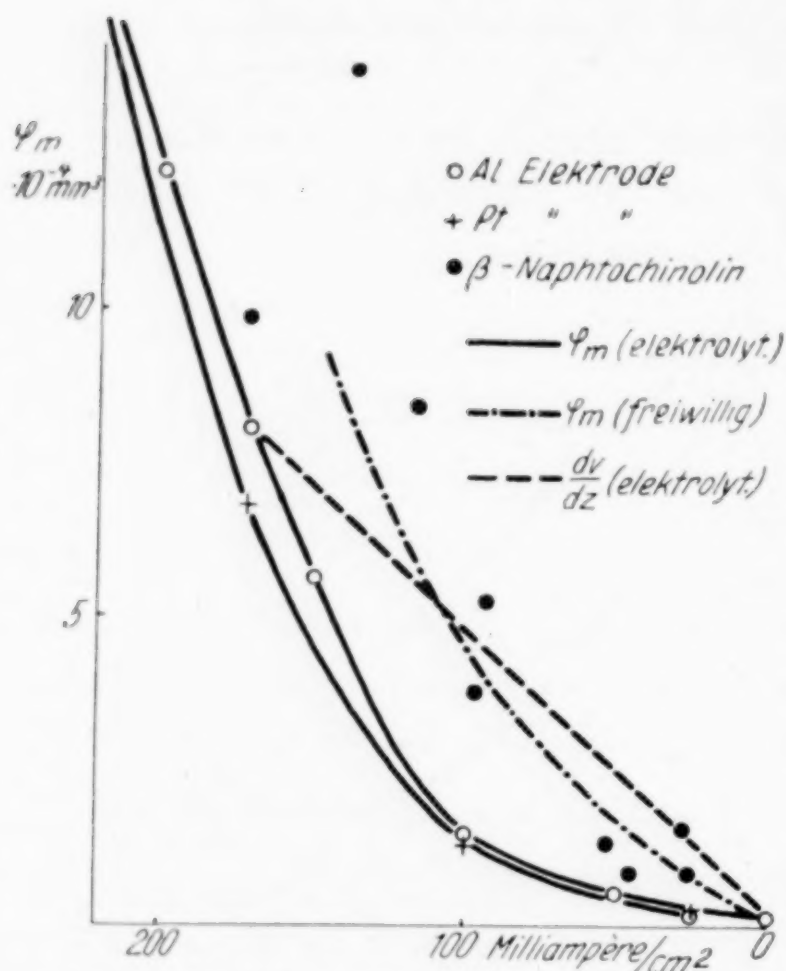


Abb. 6<sup>1)</sup>. Mittleres Blasenvolumen und Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Stromstärke

E. BRÄUCKER, und E. JENCKEL und F. WOLTMANN entnommen<sup>2)</sup>). Für die Änderung der Blasengröße beim Auflösen von Aluminium in Salzsäure mit abnehmender Konzentration und für elektrolytisch entwickelte Blasen ist dieser Vergleich bereits in Abb. 5 und 6 durchgeführt. In allen diesen Fällen nimmt das mittlere Blasenvolumen stärker ab, als die Menge des entwickelten Wasserstoffs. Das ist offenbar nur möglich, wenn die Anzahl der sich entwickelnden Blasen bei schwacher Wasserstoffentwicklung z. B. aus vergifteter Säure größer ist als bei starker Wasserstoffentwicklung z. B. aus unvergifteter Säure. Ein Ergebnis, das zunächst gewiß überrascht.

<sup>1)</sup> Weitere Punkte gemessen an der Al-Elektrode bei höheren Stromstärken.

<sup>2)</sup> E. JENCKEL u. E. BRÄUCKER und E. JENCKEL u. F. WOLTMANN, l. c.



Wievielmals größer die Anzahl der Blasen wird, gibt der Quotient  $\frac{dv/dz}{(dv/dz)_0}$  an. Dieser Wert ist für die verschiedenen Versuchsserien in Abb. 8 eingetragen und läßt das Anwachsen der Blasenanzahl gut erkennen. Multipliziert man ihn mit den angegebenen Faktoren  $F$ , so erhält man die Anzahl der Blasen pro Minute und Quadratcentimeter. Quantitative Schlüsse sollen jedoch aus diesen Kurven nicht gezogen werden, denn die Werte des mittleren Blasen- volumens sind hierfür zu ungenau.

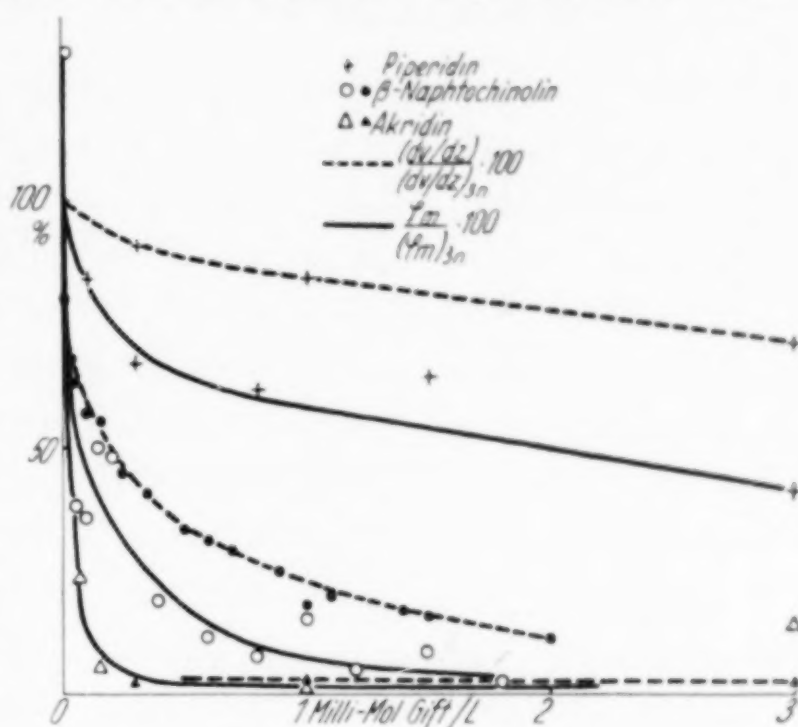


Abb. 7. Mittleres Blasen- volumen der Wasserstoffentwicklung in Prozenten in Abhängigkeit von der Giftkonzentration

#### Häufigkeit der Blasengröße

Das verwandte Meß- verfahren liefert die Anzahl und damit die Häufigkeit des Durchmessers. In Abb. 9 sind einige Kurven der Häufigkeit in Prozenten der Gesamtzahl der Blasen gegen den Durchmesser für verschiedene Konzentrationen an  $\beta$ -Naphthochinolin wiedergegeben. Bei kleiner Giftkonzentration, also starker Wasserstoffentwicklung, verteilen sich die Blasen über einen weiten Bereich des Durchmessers. Große und kleine Blasen kommen nebeneinander vor. Dagegen bestehen die Blasen aus stark vergifteter Säure, also bei geringer Wasserstoffentwicklung, fast nur aus kleinen Blasen. Das lassen auch

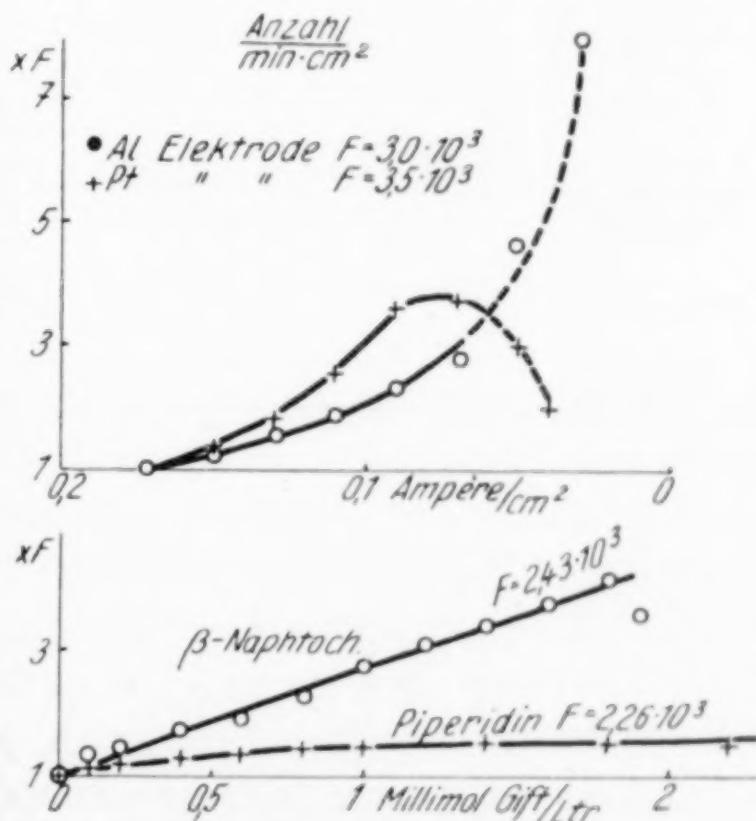


Abb. 8. Anstieg der Anzahl der Blasen mit sinkender Entwicklungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs

die in Abb. 3 wiedergegebenen Aufnahmen der Blasen deutlich erkennen. Große Blasen kommen bei sehr geringer Wasserstoffentwicklung, z. B. nach Zusatz von 1,8 mMol  $\beta$ -Naphthochinolin

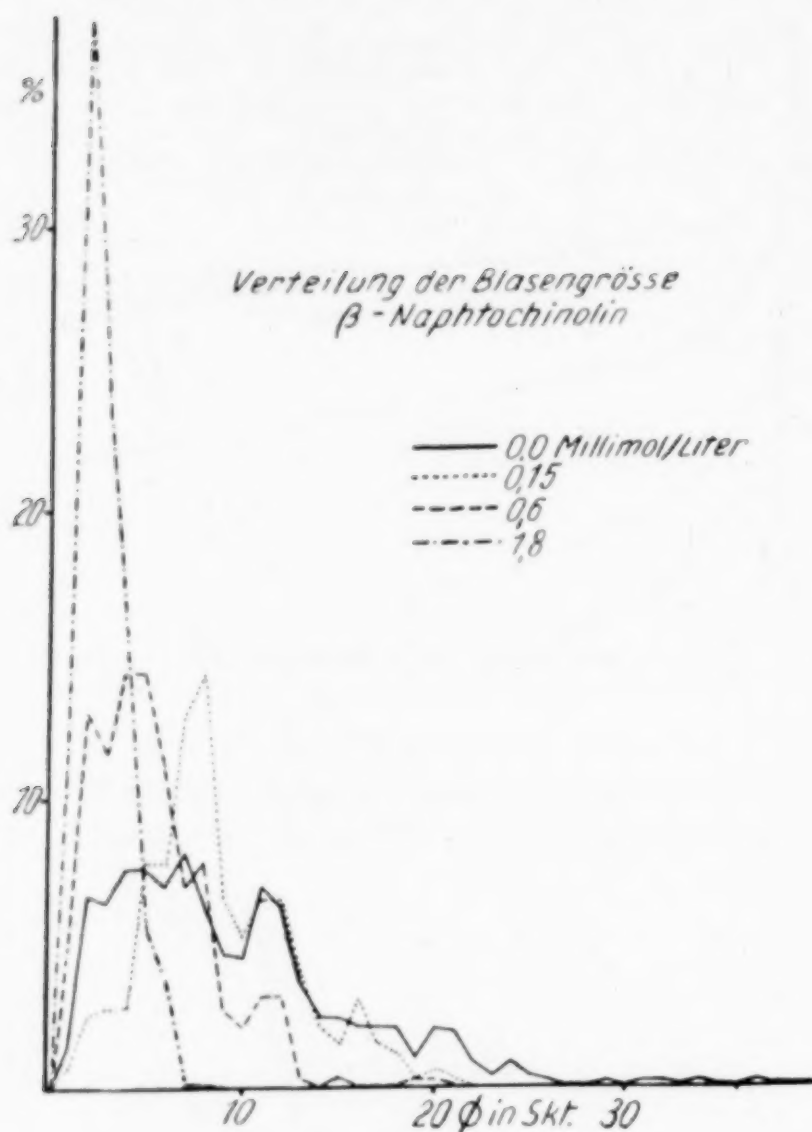


Abb. 9

überhaupt nicht mehr vor. Die Abnahme des mittleren Blasendurchmessers und Volumens beruht also vorwiegend auf der Abnahme der großen Blasen. Eine analoge Verteilung der Blasen beobachtet man bei der Entwicklung des Wasserstoffs aus verdünnter Säure und durch Elektrolyse. Einer bestimmten mittleren Blasengröße entspricht auch hier eine bestimmte Verteilung.

#### Zusammenfassung und Schluß

Wie die mitgeteilten Beobachtungen zeigen, nimmt also mit wachsender Entwicklungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs der Durchmesser

und das Volumen der Blasen im Mittel zu, während ihre Anzahl abnimmt und ihre Größe immer weniger einheitlich wird. Ein spezifischer Einfluß eines der Säure zugesetzten Giftes, einer Sparbeize, besteht nicht. Wie der Augenschein lehrt, fließen bei schneller Wasserstoffentwicklung die Blasen zu größeren zusammen, wobei sich ihre Anzahl verringert und sie ungleich groß werden. Die entstandenen größeren Blasen lösen sich durchaus nicht sogleich vom Metall, sondern haften noch längere Zeit und wachsen weiter. Bei langsamer Entwicklung dagegen lösen sie sich in großer Anzahl mit ziemlich gleicher Größe, ehe sie Gelegenheit finden, sich mit anderen zu vereinigen. Im wesentlichen die gleichen Beobachtungen macht man, wenn man den Wasserstoff elektrolytisch entwickelt. Freilich sind die mittleren Blasendurchmesser und Volumina in diesem Fall bei gleicher entwickelter Wasserstoffmenge etwas kleiner.



Nach B. KABANOW und A. FRUMKIN<sup>1)</sup> hängt die Größe elektrolytisch entwickelter Wasserstoffblasen im Moment des Abreißen nur vom Randwinkel  $\vartheta$  ab, der seinerseits wieder nach  $\cos \vartheta = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_3}$  durch die drei Oberflächenspannungen  $\sigma_1$  zwischen Gas und Metall,  $\sigma_2$  zwischen Metall und Lösung und  $\sigma_3$  zwischen Lösung und Gas bestimmt ist. Bei gleichem Potential sollten daher alle Blasen die gleiche Größe haben. Wenn aber der Randwinkel sich nur langsam einstellt, wozu nach KABANOW und FRUMKIN mindestens 10—30 Min. nötig sind, und wenn die noch anhaftenden Blasen zusammenfließen, wobei sich ihr Randwinkel wieder weiter von der Endlage entfernt, so sind die hierbeschriebenen Beobachtungen mit denen jener Autoren wohl verträglich. Die absoluten Blasengrößen sind dagegen wegen des verschiedenen Potentials nicht vergleichbar.

Die Änderung der Oberflächenspannung  $\sigma_3$  zwischen Lösung und Gas scheint die Blasengröße nicht merklich zu beeinflussen. Durch Giftzusatz nimmt  $\sigma_3$  bis zu 0,5% ab<sup>2)</sup>, durch Verdünnen auf 1 n-Säure um 0,5% zu, ändert sich also in verschiedener Richtung bei gleichem Einfluß auf die Blasengröße.

Der LIEBIG-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts dankt der eine von uns, H. HAMMES, für ein Stipendium.

<sup>1)</sup> B. KABANOW u. A. FRUMKIN, Z. phys. Chem. (A) **165** (1933), 433; vgl. auch A. COEHN, Z. Elektrochem. **29** (1923), 1 und A. COEHN u. H. NEUMANN, Z. Physik **20** (1933), 54.

<sup>2)</sup> E. JENCKEL, Unveröffentlicht.

**Berlin-Dahlem**, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische und Elektrochemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juni 1937.

## Über die Reduktion der Manganoxyside mit festem Kohlenstoff im Vakuum

Von W. BAUKLOH und O. ZIEBEIL

Mit 4 Abbildungen im Text

Während die Reduktion der Eisen-<sup>1)</sup>, Kupfer- und Nickeloxyde<sup>2)</sup> durch festen Kohlenstoff bereits eingehend studiert worden ist, finden sich in der Literatur nur wenige Angaben über die Reduzierbarkeit der Manganoxyside. An Hand der bereits vorliegenden Erfahrungen kann heute als feststehend gelten, daß die Reduktion von  $\text{MnO}_2$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zu  $\text{MnO}$  sowohl in reduzierenden Gasen als auch mit festem Kohlenstoff im Temperaturbereich von 700—1000°C ohne Schwierigkeiten durchzuführen ist. Dagegen ist die Reduktion von  $\text{MnO}$  zu metallischem Mangan, wie man aus der Berechnung der Gleichgewichtsanlagen ersehen kann, mittels reduzierenden Gasen wie Wasserstoff oder Kohlenoxyd und auch festen Kohlenstoff praktisch nur sehr schwierig durchzuführen.

Während für die Reduktion von  $\text{MnO}$  durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd von vornherein keine große Aussicht auf Erfolg bestand — es konnte selbst bei 1400°C kein Sauerstoffabbau in strömendem Wasserstoff festgestellt werden — war anzunehmen, daß der Reduktionsvorgang  $\text{MnO} + \text{C} \rightarrow \text{Mn} + \text{CO}$  durch zwei Maßnahmen gefördert werden konnte:

1. Wegführen der entstehenden Reduktionsgase durch Reduktion im Vakuum.
2. Lösen des entstehenden Mangans in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Eisen.

Die Maßnahme 2 ist beispielsweise auch eine Voraussetzung für die Reduktion der Kieselsäure im Hochofenprozeß, welche erst durch die Gegenwart von Eisen, das das entstehende Silicium löst, bis zu dem in der Praxis erreichten Umfang ermöglicht wird.

<sup>1)</sup> W. BAUKLOH u. R. DURRER, Arch. f. d. Eisenhüttenw. **4** (1930/31), 455.

<sup>2)</sup> W. BAUKLOH u. F. SPRINGORUM, Z. anorg. u. allg. Chem. **230** (1937), 315.



Die ersten praktischen Untersuchungen über die Reduzierbarkeit von  $\text{MnO}$  wurden von G. THANHEISER und CH. A. MÜLLER<sup>1)</sup> gelegentlich der Sauerstoffbestimmung nach dem sogenannten Heiß-extraktionsverfahren durchgeführt. Hiernach soll bei Temperaturen von 1300—1420°C eine vollkommene Reduktion von  $\text{MnO}$  gelungen sein. H. H. MEYER<sup>2)</sup> fand, daß bei der Reduktion von  $\text{MnO}$  durch Holzkohle in Gegenwart von Eisen im Wasserstoffstrom bei 900° in 14 Stunden etwa 0,07% Mangan, bei 1150° in 3 Stunden 3,21% ins Eisen übergegangen war.

#### Versuchsanordnung

Die Apparatur war im wesentlichen die, wie sie von W. BAUKLOH und R. DURRER<sup>3)</sup> zur Ermittlung der Primärreaktion der Metalloxyde mit festem Kohlenstoff verwendet wurde. Zur Reduktion wurde Ceylongraphit mit einem Aschegehalt von 0,45% verwendet, der sich schon bei früheren Versuchen als besonders gasarm erwiesen hatte. Die Oxyde und der Graphit wurden im Volumenverhältnis 1:1 gemischt und in einer Achatschale energisch verrieben, um dadurch möglichst günstige Berührungsverhältnisse zwischen den Reaktionsteilnehmern zu schaffen. Die Probenahme erfolgte fortlaufend jeweils nach völligem Erkalten der Beschickung. Der Reduktionsgrad wurde durch Analyse des reduzierten Versuchsmaterials ermittelt, da das Wasserstoffreduktionsverfahren auf Grund der Reduktionsschwierigkeiten von  $\text{MnO}$  hier keine Anwendung finden konnte.

#### Versuchsergebnisse

##### Reduktion von $\text{MnO}_2$ mit Kohlenstoff

Die Reduktion von  $\text{MnO}_2$  mit festem Kohlenstoff läßt sich im Vakuum praktisch nicht verfolgen, da  $\text{MnO}_2$  bei dieser Versuchsanordnung einen Teil seines Sauerstoffgehaltes bereits durch Dissoziation verliert und zu  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  übergeführt wird. W. BAUKLOH und R. DURRER<sup>3)</sup> konnten bei dieser Gelegenheit feststellen, daß der Graphit schon bei etwa 600° praktisch 100%ig zu Kohlensäure oxydiert wird.

##### Reduktion von $\text{Mn}_3\text{O}_4$ mit Kohlenstoff

Abb. 1 gibt die Versuchsergebnisse im Temperaturbereich von 700—1050° wieder. Die Reduktion erfolgt in diesem Temperatur-

<sup>1)</sup> G. THANHEISER u. CH. A. MÜLLER, Stahl u. Eisen **49** (1929), 671.

<sup>2)</sup> H. H. MEYER, Mitteil. d. K.W.I. Eisenforschung **9** (1927), 273.

<sup>3)</sup> W. BAUKLOH u. R. DURRER, Z. anorg. u. allg. Chem. **222** (1935), 198.

bereich, wie man erkennt, praktisch nur bis zur Bildung von  $\text{MnO}$ . Die Sauerstoffabbauwerte wurden daher auf den Abbau von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$

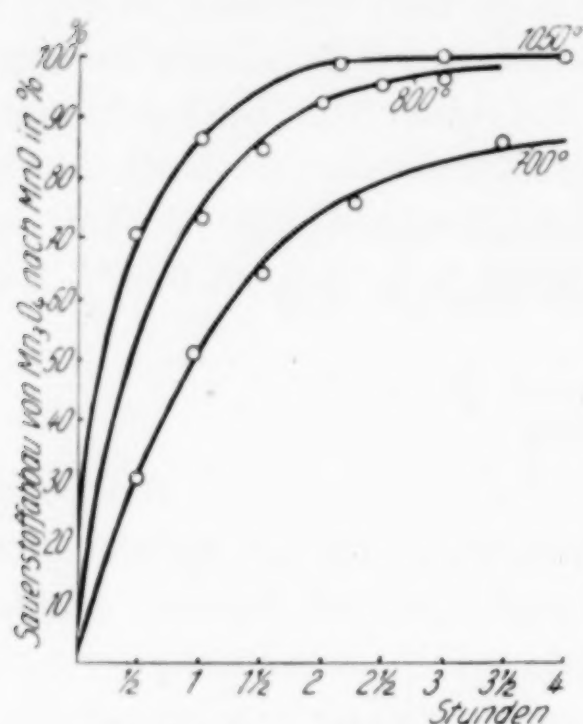


Abb. 1. Sauerstoffabbau von  $\text{MnO}_4$  zu  $\text{MnO}$  in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur

nach  $\text{MnO}$  bezogen; der 100%ige Abbau von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  bedeutet in dieser Darstellung mithin die vollständige Überführung zu Manganoxydul. Die Reduktion von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  bis zum  $\text{MnO}$  ist demnach praktisch ohne große Schwierigkeiten möglich. Die Abbaukurven ähneln in ihrem Verlauf nach Temperatur und Zeit denen des Abbaues der Eisenoxyde unter gleichen Verhältnissen (vgl. Arbeit von W. BAUKLOH und R. DURRER<sup>1</sup>). Die Reduktionsschwierigkeiten beginnen erst bei der Reduktion des gebildeten Manganoxyduls, d. h. bei der Reduktion zu metallischem Mangan.

### Reduktion von $\text{MnO}$ mit Kohlenstoff

Um den Reduktionsbeginn des Manganoxyduls mit festem Kohlenstoff festzustellen, wurden im Temperaturbereich von 800 bis 1050° eine Reihe Langversuche durchgeführt, die aber ohne Erfolg blieben, so daß somit einwandfrei nachgewiesen werden konnte, daß die Reduktion im Vakuum unterhalb 1050° praktisch nicht erfolgen kann. Meßbare Resultate konnten erst bei 1150° gewonnen werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 wiedergegeben. Der Sauerstoffabbau betrug nach 36 Stunden etwa 75%.

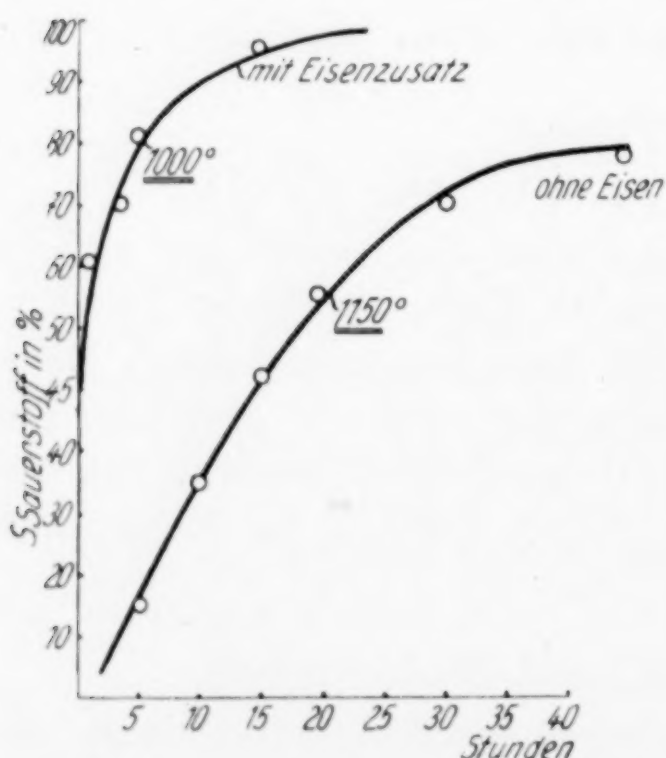


Abb. 2. Sauerstoffabbau von  $\text{MnO}$  mit und ohne Eisenzusatz in Abhängigkeit von der Zeit

Wie man aus der Vakuum-schmelztechnik bereits weiß, verdampft Mangan bei höheren Temperaturen außerordentlich leicht, so daß die Legierung von Mangan

<sup>1</sup>) W. BAUKLOH u. R. DURRER, l. c.



in Vakuumschmelzen außerordentliche Schwierigkeiten bereitet. Die Durchführung der Reduktionsversuche in einem klargeschmolzenen Quarzrohr ermöglichte uns die Beobachtung und Ermittlung der aus dem Reaktionsraum verdampfenden Bestandteile, welche sich an den kälteren und mit Wasser gekühlten Stellen des Quarzrohres wieder niederschlugen. Es konnte dabei die Feststellung gemacht werden, daß sich an diesen Stellen erhebliche Mengen metallischen Mangans abgeschieden hatten. Die Gegenüberstellung des Reduktionsgrades und der verflüchtigten Mengen an Mangan ergab, daß praktisch alles aus der Reduktion entstandene metallische Mangan verflüchtigt worden war. Das bedeutet also, daß der Reduktionsbeginn des reinen Manganoxyduls mit Kohlenstoff im Vakuum höher liegt als der Verdampfungspunkt des Mangans, so daß hier mit der Reduktion des Manganoxyduls stets eine Verdampfung des gebildeten Mangans zu rechnen ist.

#### Reduktion von $\text{MnO}$ mit Kohlenstoff in Gegenwart von Eisen

Zu diesem Zweck wurde ein Manganoxydul-Kohlenstoff-Eisengemisch aus 50 Gewichtsteilen Eisen, 42 Gewichtsteilen Manganoxydul und 8 Gewichtsteilen Graphit hergestellt. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 2 und 3 wiedergegeben. Man sieht, daß die Reduktion bei  $1000^\circ$  bereits nach 10 Stunden etwa 90% beträgt. In Abb. 3 sind die Abbauziffern für jeweils einstündige Versuche bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen, so daß die Kurve gleichzeitig ein ungefähres Maß für die Temperaturabhängigkeit des Reduktionsvorganges abgeben kann. Man ersieht daraus, daß die Reduktion von Manganoxydul mit Kohlenstoff in Gegenwart von Eisen zwischen  $800$  und  $900^\circ$  praktisch merklich werden kann.

Neben dem Reduktionsvorgang wurde nun aber auch hier noch eine merkliche, wenn auch nicht so große wie an reinen  $\text{MnO-C}$ -Gemischen gefundene, Manganverdampfung beobachtet. Parallelversuche über die Verdampfung von Mangan aus manganhaltigen Stählen, über die demnächst an anderer Stelle berichtet werden



Abb. 3. Sauerstoffabbau von  $\text{MnO}$  in Gegenwart von Eisen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Versuchsdauer  
jeweils 1 Stunde

wird, bestätigen die Tatsache, daß eine merkliche Manganverdampfung bei Vakuumglühungen auch hier zwischen 900 und 1000° erfolgen kann. Abb. 4 zeigt die Manganverflüchtigung in Prozenten

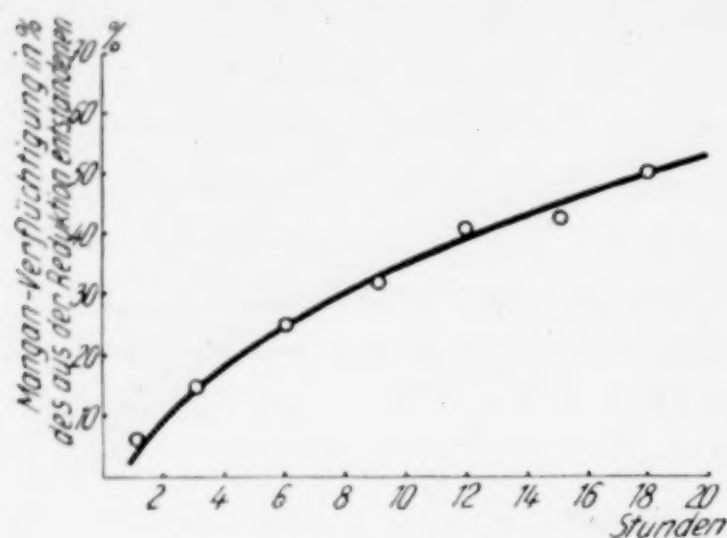


Abb. 4. Mangan-Verflüchtigung bei der Reduktion von MnO in Gegenwart von Eisen. Versuchstemperatur 1000° C

des nach verschiedenen Zeiten aus der Reduktion entstandenen Mangans bei 1000° in Abhängigkeit von der Zeit.

Ganz allgemein kann mithin festgestellt werden, daß die Gewinnung von metallischem Mangan aus der Reduktion der Manganoxyde mit festem Kohlenstoff im Vakuum nicht ohne erhebliche Verdampfung des gebildeten Mangans erfolgen kann. Der praktische Re-

duktionsbeginn wurde durch die Gegenwart von Eisen merklich herabgesetzt, wobei Mangan im Eisen gelöst wird. Das vom Eisen aufgenommene Mangan wird jedoch bei längerer Glühdauer auch zum größten Teil wieder verflüchtigt.

#### Zusammenfassung

Es wurden Reduktionsversuche an Manganoxiden mit festem Kohlenstoff im Vakuum durchgeführt und der Einfluß von Eisen auf den Reduktionsverlauf studiert. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Reduktion von  $Mn_3O_4$  zu MnO ohne Schwierigkeiten zwischen 700—900°C durchgeführt werden kann, während die Bildung von metallischem Mangan ohne Gegenwart von Eisen erst oberhalb 1100° merklich erfolgen kann. Bei Gegenwart von Eisen wird der Reduktionsbeginn auf etwa 800—900° herabgesetzt. Die Bildung von metallischem Mangan erfolgt im Vakuum nur unter gleichzeitiger Verdampfung des Mangans, wobei diese für den Fall, daß es sich um reine Manganoxyd-Kohlenstoffgemische handelt, jeweils 100% des entstandenen Mangans ausmacht, während sie durch die Gegenwart von Eisen herabgesetzt wird.

**Berlin,** *Eisenhüttenmännisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1937.



e  
n  
-  
h  
n  
h  
  
n  
n  
lt  
g-  
d  
en  
on  
t.  
ur  
ür  
he  
nd  
  
h-  
  
on-  
ig.